

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA
E DERIVADOS. ESTUDO DO EFEITO ISOTÓPICO.

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

DILMA MARIA DE OLIVEIRA MARCONI

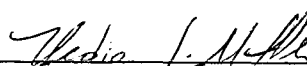
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
OUTUBRO - 1986

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

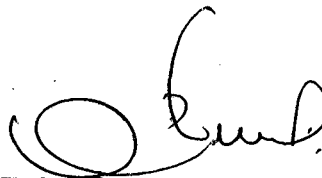


PROF. Dr. CÉSAR ZUCCO
ORIENTADOR



PROF. Dr. HEDIO JOSÉ MÜLLER
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. CÉSAR ZUCCO



PROF^a Dra. MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO



PROF. Dr. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA

À Luiz Carlos e Vanessa.

AGRADECIMENTO

- Ao Prof. César Zucco por sua orientação constante durante a realização deste trabalho, e principalmente pela sua compreensão, dedicação e incentivo.
- A Prof^a Maria da Graça Nascimento pela amizade e valiosas contribuições.
- Aos colegas do Curso e, de uma maneira especial ao Paulo, Fátima, Cláudio, Rosane, Maria José, e Sônia pela amizade.
- Aos Professores do Departamento de Química da UEM, em especial ao Prof. Jacó, Aloisio e Mauro pelo incentivo.
- Aos Professores e funcionários do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química
- Ao Jadir pela datilografia.
- A UFSC - UEM - CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Hidratação de Cetonas: Reações de Adição Nucleofílica a Carboníla.....	1
1.2 - Efeito Isotópico Cinético do Hidrogênio.....	6
1.3 - Efeito Isotópico. Solvatação.....	14
1.4 - Cálculo do Efeito Isotópico do Solvente.....	15
1.5 - Efeito Isotópico do Solvente: A Técnica do Inventário de Prótons.....	18
1.6 - Pesticidas.....	24

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e Solução.....	27
2.2 - Instrumentação.....	28
2.3 - Preparação das 2,2,2-tricloro-1-p-(aril)etanona.....	28
2.3.1 - Preparação da 2,2,2-tricloro-1-(p-bromofenil) etanona (p-Br-TCA).....	28
2.3.1.a - Preparação da p-bromo(fenil)etanona.....	28
2.3.1.b - Preparação da p-Br-TCA.....	29
2.3.2 - Preparação da 2,2,2-tricloro-1-(p-metoxifenil) etanona (p-MeO-TCA).....	30
2.3.2.a - Preparação da 2,2,2-tricloro-1-(p-metoxifenil) etanol.....	30
2.3.2.b - Preparação da p-MeO-TCA.....	35
2.4 - Estudo Cinético.....	39
2.5 - Estudo do Efeito Isotópico: Técnica do Inventário de Prótons.....	39
2.6 - Determinação da Absortividade molar (a_M).....	40

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Hidratação das p-X-TCA em misturas de H₂O/THF..... 413.2 - Estudo do Efeito Isotópico. Hidratação de p-X-TCA em
Misturas de D₂O/H₂O/THF..... 55

CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO..... 70

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS..... 71

ÍNDICES DE TABELAS

TABELA 1 - Fator de fracionamento isotópico (ϕ) em relação a água.....	17
TABELA 2 - Tempo de vida no solo de alguns inseticidas.....	26
TABELA 3 - Dados espectrais para os compostos p-MeO-TCA e p-Br-TCA.....	34
TABELA 4 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}); constante de velocidade de hidratação (k_h) e (k_d) para a reação da p-MeO-TCA em misturas de H ₂ O/THF a várias concentrações de água, a 25°C....	45
TABELA 5 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}), constante de velocidade de hidratação (k_h) e constantes de velocidade de desidratação (k_d) para a reação da p-Br-TCA em misturas de H ₂ O/THF a várias concentrações de água, a 25°C.....	46
TABELA 6 - Absortividade molar (a_M), a 25°C.....	49
TABELA 7 - Ordem (w) da reação de hidratação e desidratação das p-X-TCA e p-X-DCA.....	54
TABELA 8 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}^n); constante de velocidade de hidratação (k_h^n) e constante de velocidade de desidratação (k_d^n) para a reação da p-MeO-TCA em misturas de D ₂ O/H ₂ O/THF a várias frações molares (n) de D ₂ O, a 25°C.....	56
TABELA 9 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}^n); constante de velocidade de hidratação (k_h^n) e constante de velocidade de desidratação (k_d^n) para a reação da p-Br-TCA em misturas de D ₂ O/H ₂ O/THF a várias frações molares (n) de D ₂ O, a 25°C.....	57

TABELA 10- Efeitos isotópicos globais (k_h^H/k_h^D) e fatores de fracionamento do estado de transição (ϕ_i^T) para diferentes números de prótons.....	61
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diferença de Energia Vibracional no ponto zero e Energias de Dissociação das ligações C-H e C-D....	7
FIGURA 2 - Diferentes tipos de vibração considerando a dissociação do metano.....	11
FIGURA 3 - Efeito Isotópico Cinético para a reação na qual um átomo de hidrogênio está parcialmente transferido no estado de transição.....	12
FIGURA 4 - Efeito Isotópico Cinético parcial: (a) um reagente semelhante ao estado de transição com pouca transferência do hidrogênio e (b) um produto semelhante ao estado de transição no qual a transferência do hidrogênio é quase completa.....	13
FIGURA 5 - Curvas hipotéticas de k_n versus n_{D_2O}	21
FIGURA 6 - Espectro de absorção ultravioleta da p-Br-TCA.....	31
FIGURA 7 - Espectro de absorção infravermelho da p-Br-TCA.....	32
FIGURA 8 - Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da p-Br-TCA.....	33
FIGURA 9 - Espectro de absorção ultravioleta da p-MeO-TCA.....	36
FIGURA 10- Espectro de absorção infravermelho da p-MeO-TCA...	37
FIGURA 11 - Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da p-MeO-TCA.....	38
FIGURA 12 - Gráfico \ln (% reagente) versus t (s). Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação das p-X-TCA....	44

- FIGURA 13 - Curva da velocidade da reação de hidratação e de desidratação da p-MeO-TCA a 25°C em mistura de H₂O/THF a várias concentrações de água..... 51
- FIGURA 14 - Curvas da velocidade da reação de hidratação e de desidratação da p-Br-TCA a 25°C em misturas de H₂O/THF a várias concentrações de água..... 52
- FIGURA 15 - Gráfico de k_{obs}^n versus n_{D_2O} para os compostos p-Br-TCA (●) e p-MeO-TCA (○) a 25°C a diferentes misturas de D₂O/H₂O/THF..... 59
- FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade da reação de hidratação e desidratação da p-MeO-TCA em função da fração molar de D₂O..... 62
- FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade da reação de hidratação e desidratação da p-Br-TCA em função da fração molar de D₂O..... 63
- FIGURA 18 - Gráfico de $\left(\frac{k_h^n}{k_H}\right)^{1/2}$ e $\left(\frac{k_d^n}{k_D}\right)^{1/2}$ versus n_{D_2O} para a reação de hidratação e desidratação, respectivamente da p-Br-TCA a 25°C em misturas de D₂O/H₂O/THF..... 65
- FIGURA 19 - Gráfico de $\ln\left(\frac{k_h^n}{k_H}\right)$ e $\ln\left(\frac{k_d^n}{k_D}\right)$ versus n_{D_2O} para a reação de hidratação e desidratação, respectivamente, para a p-MeO-TCA, a 25°C em misturas de D₂O/H₂O/THF..... 66

TABELA DE SÍMBOLOS

p-MeO-TCA	- 2,2,2-tricloro-1-p-(metoxifenil)etanona
p-Br-TCA	- 2,2,2-tricloro-1-p-(bromofenil)etanona
p-X-TCA	- 2,2,2-tricloro-1-p-(aril)etanona
X-TCA	- 2,2-dicloro-1-ariletanonas
k_{obs}	- Constante de velocidade observada
k_h	- Constante de velocidade de hidratação
k_d	- Constante de velocidade de desidratação
K_h	- Constante de hidratação
n	- Fração molar de D_2O
k_h^n	- Constante de velocidade de hidratação a uma fração molar n de D_2O .
k_d^n	- Constante de velocidade de desidratação a uma fração molar n de D_2O .
k_{obs}^n	- Constante de velocidade observada a uma fração molar n de D_2O .
k_h^D	- Constante de velocidade de hidratação a fração molar 1 de D_2O .
k_h^H	- Constante de velocidade de desidratação a fração molar zero de D_2O .
w	- Ordem da reação
ϕ^T	- Fator de fracionamento no estado de transição
ϕ^R	- Fator de fracionamento no estado reagente
ET	- Estado de transição
S	- Número de prótons
λ	- Comprimento de onda
THF	- Tetrahidrofurano
IV	- Infra-vermelho
UV	- Ultra-violeta

- $^1\text{HRMN}$ - Ressonância magnética nuclear de prótons
- a_M - Absortividade molar
- Aldrin - (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4^a,5,8,8^a-hexahidro-1,4,5,8-endo-exo-dimetanonafaleno.
- Heptacloro - Heptacloro-tetrahidro-endo-metanoindeno.
- DDT - Dicloro-difenil-tricloro-etano.
- Lindane - Isomero gama do 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano.
- Clordane - 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-2,3,2a,4,7,7b-hexahidro-4,7-metanoindeno.

RESUMO

A cinética da reação de hidratação das 2,2,2-tricloro-1-(p-bromofenil)etanona e 2,2,2-tricloro-1-(p-metoxifenil)etanona foi estudada a diferentes concentrações de H_2O/THF , usando-se o método espectrofotométrico-UV, visando a determinação da ordem da reação em relação a água. Verificou-se que a ordem da reação em relação a água varia quando sua concentração for maior que 28 M. Discute-se a validade geral do método.

O estudo de efeito isotópico da reação de hidratação foi realizado através do método espectrofotométrico-UV em diferentes frações molares de D_2O/H_2O em THF a uma concentração total de água de 20 molar. Determinou-se os valores da constante de equilíbrio e constante de velocidade de hidratação e desidratação. A análise dos dados experimentais foi feita pela técnica do inventário de prótons que indica a existência de dois prótons envolvidos no estado de transição para o composto p-Br-TCA e infinitos prótons para o composto p-MeO-TCA. Um estado de transição consistente com os dados é proposto.

ABSTRACT

Kinetic studies on the hydration reaction of 2,2,2-trichloro-1-(p-bromophenyl)ethanone and 2,2,2-trichloro-1-(p-methyl)ethanone have been carried out at different water concentrations in THF solutions by U.V. spectrophotometry. On the determination of the reaction order to water it was found that it varies when $[H_2O]$ was higher than 28 M. The general validity of the method is discussed.

Similarly, the kinetic isotope effect in the hydration reaction was studied at different molar fraction of D_2O/H_2O in THF, maintained the total water concentration at 20 M. Equilibrium (K_h) and rate constants have been determined, data being treated by the Proton Inventory Technique. The results suggest a two proton participation in the transition state of the hydration reaction, while a infinite number is participating in the TS of the dehydration reaction. Transition state structures consistent with the data are postulated.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo cinético da reação de hidratação de 2,2,2-tricloro-1-(p-bromofenil)etanona e da 2,2,2-tricloro-1-(p-metoxifenil)etanona em H_2O/THF , visando determinar a ordem da reação em relação a água.

Paralelamente, desenvolver um estudo cinético com a finalidade de se obter o efeito isotópico do hidrogênio através da técnica do inventário de prótons e, assim propor estruturas para o Estado de Transição da reação de hidratação das p-X-TCA.

CAPÍTULO I

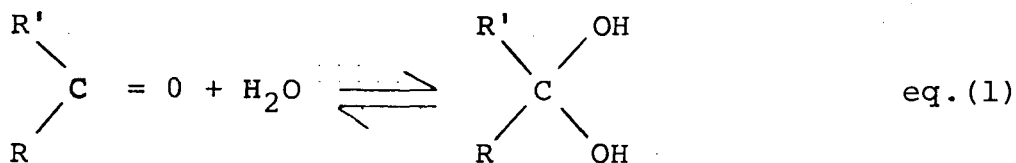
INTRODUÇÃO

1.1 - HIDRATAÇÃO DE CETONAS: REAÇÃO DE ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA À CARBONILA

A reação característica do grupo carbonila é a adição nucleofílica ao carbono. Os elétrons da ligação π que une o carbono ao oxigênio são atraídos para o oxigênio devido à sua maior eletronegatividade¹.

O arranjo coplanar trigonal dos grupos ligados ao carbono da carbonila faz com que este seja relativamente exposto ao ataque por cima e por baixo do plano da molécula. A carga positiva no carbono carbonílico significa que ele é especialmente sensível ao ataque por um nucleófilo. A carga negativa sobre o oxigênio da carbonila significa que a adição nucleofílica é sensível à catálise ácida².

Na equação 1 está representado o mecanismo geral de hidratação de cetonas.

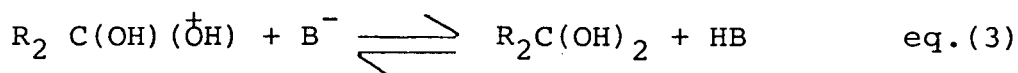
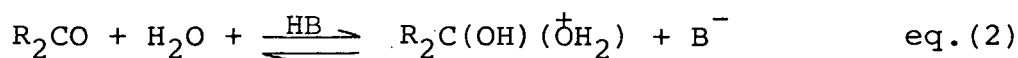


O equilíbrio representado na equação 1 está deslocado para a esquerda quando sobre o carbono estiverem ligados grupos R e R' que estabilizam o composto carbonílico³. Grupos doadores de elétrons diminuem a reatividade da carbonila uma vez que o caráter eletrofílico do carbono é diminuído. Grupos aceptores de elétrons exercem efeitos contrários, deixam o carbono mais eletrofílico e a reatividade da carbonila é aumentada.

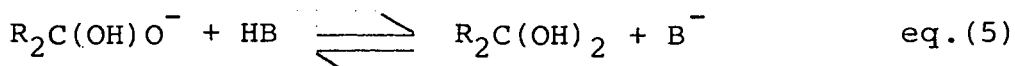
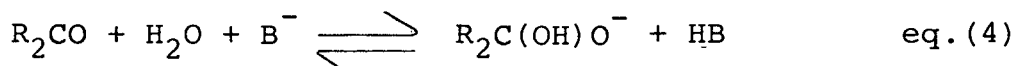
Os equilíbrios e as cinéticas da adição reversível de água a compostos carbonílicos (equação 1) foram estudadas por vários pesquisadores⁴.

Bell e Heggison, em 1949⁵, verificaram que estas reações são catalisadas por ácidos e bases e os mecanismos sugeridos para a catálise por um ácido não carregado HB e uma base aniônica B⁻, são mostrados nas equações de 2 a 5.

Catálise ácida:



Catálise básica:

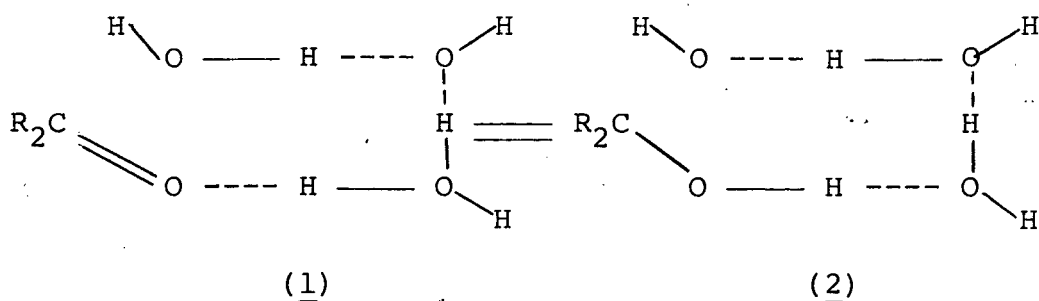


O estado de transição proposto para esta reações con-
têm uma molécula de água.

Eigen, em 1965⁶, propôs que uma estrutura mais razoá-
vel para o estado de transição seria a que envolvesse duas ou mais
moléculas de água. No entanto, os argumentos usados por ele foram
baseados, parcialmente em estimativas das velocidades absolutas dos
processos individuais, envolvendo uma molécula de água, que em al-
guns casos levam a constantes de velocidade muito altas para as
reações reversas dos sistemas 2 e 4. Desta forma não haveria sem-
pre tempo suficiente para a espécie B⁻ ou HB tornarem-se livres e
moverem-se para o outro átomo de oxigênio ligado ao carbono.

Bell e Millington⁷, em 1968, tentaram obter mais evi-
dências, relativamente ao número de moléculas de água no estado de
transição, da reação de hidratação da carboníla. Para tanto, inves-
tigaram o efeito cinético da reação de hidratação da 1,3-dicloro -
acetona a várias concentrações de água em dioxano e acetonitrila.
Analisando as constantes de velocidade, estes autores observaram
que para reações, sem catalisador, a ordem da reação em relação a
água é próxima de 3 e 2 para a hidratação e desidratação respecti-
vamente.

Estes resultados estão de acordo com a sugestão de
Eigen⁶, de que o estado de transição nestas reações envolvem duas
ou mais moléculas extras de água, conforme representados pelas es-
truturas 1 e 2.

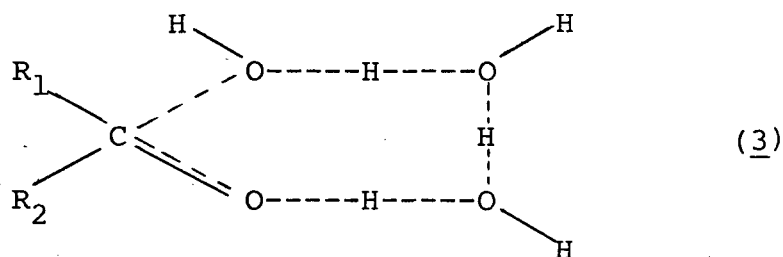


onde as linhas pontilhadas indicam as ligações de hidrogênio.

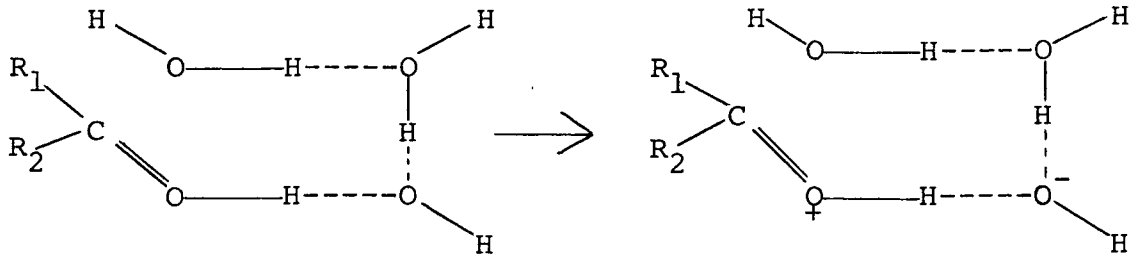
Estas conclusões se aplicam somente a solução de água em dioxano ou acetonitrila, mas parece muito provável que o mesmo mecanismo se aplica a soluções aquosas, nas quais o diol pode estar totalmente associado com duas ou mais moléculas de água⁸:

É comum visualizar o estado de transição como uma estrutura cíclica (conforme mostrado na estrutura 2). Uma vez que o processo global envolve várias transferências de prótons, Bell e Millington, em 1968⁷, investigaram se isto ocorre por um processo concertado ou em etapas.

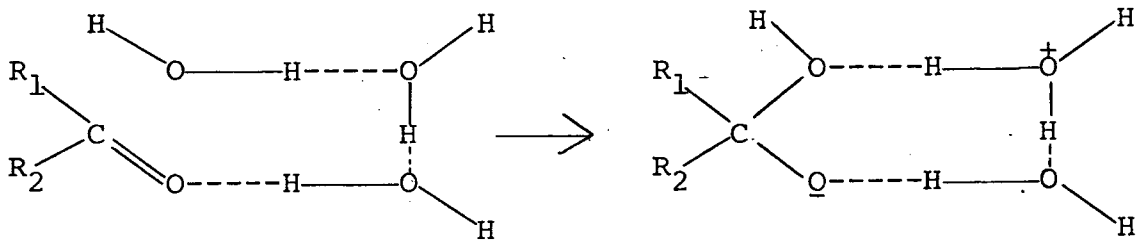
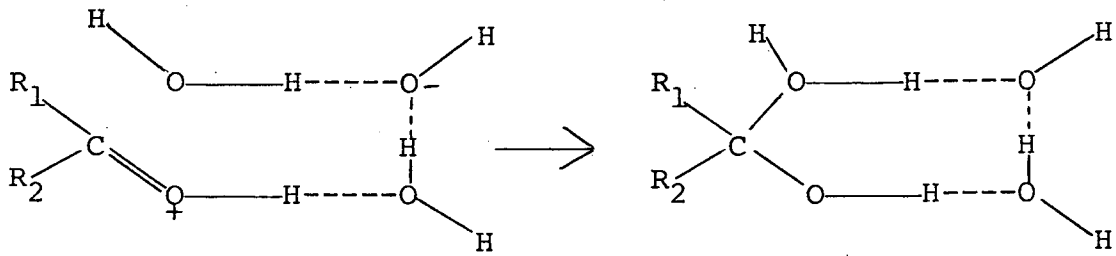
No mecanismo concertado os hidrogênios que participam na formação do estado de transição, (estrutura 3), teriam pelo menos cargas positivas parciais e os oxigênios teriam cargas negativas parciais.



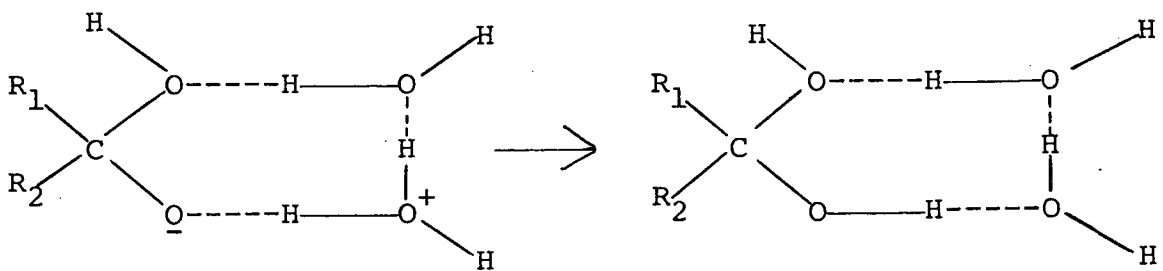
No mecanismo em etapas os intermediários carregam cargas positivas e negativas formais. Nas equações 6 e 7 estão propostas duas seqüências para o estado de transição: numa a água atua como um ácido (equação 6), noutra como uma base (equação 7).



eq. (6)



eq. (7)



O cálculo da energia de ativação para a transferência de próton por ambos os mecanismos (concertado e em etapas) mostrou que o processo seguindo o mecanismo concertado tem uma energia de ativação duas vezes maior que a do mecanismo em etapas, concluindo-se, então, que este seria mais provável para hidratação de compostos carbonílicos.

As poucas considerações até aqui avaliadas favorecem um mecanismo em etapas. Uma conclusão mais acabada, no entanto, poderá ser tirada de resultados experimentais envolvendo o efeito isotópico cinético do hidrogênio. Para um processo em etapas o efeito isotópico primário deverá ser de magnitude normal, correspondendo à perda da energia do ponto zero de uma ligação O-H⁷.

1.2 - EFEITO ISOTÓPICO CINÉTICO DO HIDROGÊNIO

Dois isótopos do mesmo elemento, ou compostos derivados deles, foram originalmente aceitos como tendo propriedades químicas e físicas idênticas.

Este conceito foi drasticamente mudado com a descoberta do deutério, em 1931⁹, quando observou-se que a substituição do hidrogênio por deutério, geralmente tem um grande efeito sobre o equilíbrio e, particularmente, sobre a velocidade de uma reação na qual ligações envolvendo estes isótopos são formadas ou quebradas.

Em vista de nossa compreensão teórica imperfeita das velocidades absolutas, até mesmo das reações mais simples, poderia parecer uma tarefa impossível obter expressões para o efeito da substituição isotópica. Na realidade, este torna-se um problema rela

tivamente simples, porque alguns fatores são ignorados quando estamos comparando duas espécies isotópicas. O princípio envolvido para este cancelamento tem uma base firme na teoria, onde se assume que as curvas ou superfícies de energia potencial não são afetadas pela substituição isotópica (figura 1). Isto sugere que as forças interatômicas e intermoleculares dependem de atrações ou repulsões entre as cargas nos elétrons e núcleos e não entre massas nucleares⁹.

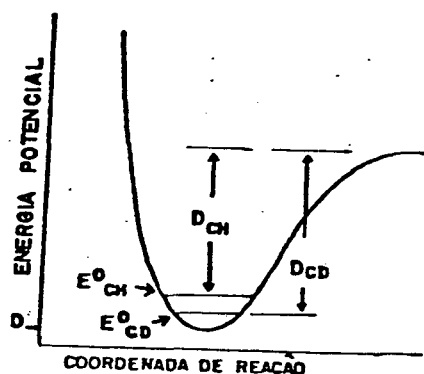


FIGURA 1 - Diferenças de energia vibracional no ponto zero e energias de dissociação das ligações C-H e C-D.

A curva de energia potencial da figura 1, são as mesmas para os sistemas protonados e deuterados, mas a maior massa do átomo de deutério manifesta-se através de uma distribuição diferente dos níveis de energia vibracional. Em particular o ponto zero de energia de uma ligação com deutério é significativamente menor e a energia de dissociação da ligação é portanto maior¹⁰.

A energia vibracional no ponto zero (E_0) é dada pela equação 8;

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu \quad \text{eq. (8)}$$

onde ν é a frequência vibracional e h a constante de Plank ($6,626 \times 10^{-27}$ erg.s). Para a ligação C-H a frequência de estiramento (que é a vibração que pode levar a dissociação) está ao redor de 3000 cm^{-1} , assim $E_{\text{C-H}}^0 \approx 18 \text{ KJ.mol}^{-1}$. A frequência está relacionada com propriedades da ligação pela Lei de Hooke (equação 9),

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{eq. (9)}$$

onde k , a constante de força, não é alterada quando muda de H para D; mas μ , a massa reduzida, é aumentada por um fator de 2. A massa reduzida, μ_{XY} , para a ligação entre X e Y é dada pela equação 10:

$$\mu_{\text{XY}} = \frac{m_X \cdot m_Y}{m_X + m_Y} \quad \text{eq. (10)}$$

Se uma das massas, por exemplo m_X for muito menor que a outra, como acontece com a ligação hidrogênio ou deutério, então μ_{XY} é aproximadamente igual a m_X .

Como a frequência de estiramento para as ligações C-D está ao redor de 2.200 cm^{-1} , a $E_{\text{C-D}}^0$ é cerca de 13 KJ.mol^{-1} . A energia de dissociação para C-D é aproximadamente 5 KJ.mol^{-1} maior do que C-H.

Considerando-se a figura 1 e, os fatos acima descritos, pode-se dizer que a energia do ponto zero associada com a vi

bração molecular que envolve uma ligação do deutério, é menor do que aquela que envolve uma ligação do hidrogênio. Se esta ligação for rompida na etapa determinante da velocidade de reação, espera-se que o composto deuterado reaja mais lentamente, visto que a energia de ativação para sua reação será mais alta do que aquela para a reação análoga de composto de hidrogênio¹¹.

A grandeza de um efeito isotópico cinético observado experimentalmente, pode fornecer informações sobre a estrutura do estado de transição.

Usando-se a equação de Arrhenius pode-se prever as velocidades relativas de dissociação das ligações C-H e C-D (equação 11):

$$\frac{R_H}{R_D} = \frac{A \cdot \exp.(-D_{CH}/RT)}{A \cdot \exp.(-D_{CD}/RT)} \quad \text{eq. (11)}$$

Este cálculo também ilustra a influência da temperatura no efeito isotópico. Dobrando a temperatura (por exemplo de 300°K para 600°K) o efeito isotópico reduz-se a sua raiz quadrada¹⁰.

O efeito isotópico cinético pode ser:

a) Primário: A ruptura da ligação C-H (ou C-D) deve ocorrer na etapa determinante da velocidade da reação; primário se refere ao fato de que o mesmo átomo marcado isotopicamente forma parte da ligação que se rompe, ou seja, k^H/k^D se refere as velocidades relativas de duas ligações isotopicamente distintas¹².

b) Secundário: Efeitos cinéticos provocados por átomos isotopicamente marcados que não participam diretamente da liga

ção que se rompe na etapa determinante da velocidade da reação¹².

c) Do solvente: As velocidades de reações realizadas em D₂O (água pesada) ou em solução alcoólica deuterada frequentemente diferem das velocidades em solvente normal. Isso pode ser consequência de um efeito isotópico primário normal: um próton proveniente diretamente do solvente ou de alguma outra espécie que troca rapidamente com o solvente, é transferido na etapa determinante da reação. Efeitos isotópicos secundários também são importantes. Eles originam-se particularmente de diferença entre a energia vibracional inerente das espécies protonadas e deuteradas: assim se a água atua como um nucleófilo na etapa determinante, atacando via oxigênio ao invés do hidrogênio, ainda assim haverá uma mudança na velocidade se a água pesada for usada, porque as energias vibracionais dos reagentes e estado de transição são alteradas¹⁰.

O efeito isotópico total observado é o produto de cada uma dessas contribuições¹³, conforme equação 12.

$$\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} = \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{prim.}} \cdot \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{sec.}} \cdot \left(\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}}\right)_{\text{solvente}} \quad \text{eq. (12)}$$

Para uma análise teórica do efeito isotópico primário, pode-se considerar além da energia do ponto zero, a energia do estado de transição. Esta análise pode ser feita tomando como exemplo a dissociação de uma molécula poliatômica, como o metano, onde considera-se não somente a contribuição da vibração de estiramento, mas também a dos modos de deformação e, ainda a redistribuição de energias vibracionais no fragmento metila, formado pela

remoção de um átomo de hidrogênio¹⁰.

O exemplo ($\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$) é uma reação na qual um átomo de hidrogênio está sendo transferido entre dois diferentes sítios no estado de transição e, pode-se então considerar três tipos diferentes de vibração (figura 2)

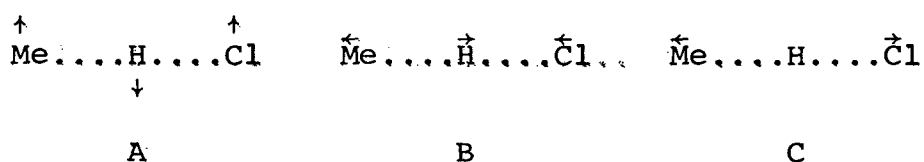


FIGURA 2 - Diferentes tipos de vibração considerando a dissociação do metano.

As vibrações do tipo A são semelhantes às vibrações de deformação do estado fundamental do metano. Então, as frequências do estado fundamental e as do estado de transição são comparáveis e, assim qualquer efeito isotópico é cancelado.

As vibrações do tipo B, estiramento antissimétrico, é o modo no qual o estado de transição é convertido no movimento translacional ao longo da coordenada de reação. Este não é um movimento oscilatório e por isso não tem energia associada ao ponto zero.

As vibrações do tipo C, ocorrem em ângulos retos da coordenada de reação com as distâncias Me-H e HCl aumentando e diminuindo em fase. A extensão na qual o átomo de hidrogênio participa desta vibração depende da estrutura detalhada do estado de transição. Para um sistema generalizado a frequência X----H----Y da vibração do tipo C é dada pela equação 13:

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{k_x}{m_X} + \frac{k_x + k_y - 2 \frac{k_x k_y}{m_H}}{m_H} + \frac{k_y}{m_Y}^{1/2} \quad \text{eq. (13)}$$

onde k_x e k_y são as constantes de forças para as ligações parciais X_H e Y_H . Considerando $k_x = k_y$, caso em que o hidrogênio foi parcialmente transferido no estado de transição, então o termo m_H desaparece da equação 13 e, não existe contribuição da diferença de massa H/D da energia do ponto zero para o estado de transição. O efeito isotópico se aproxima de seu máximo (figura 3)

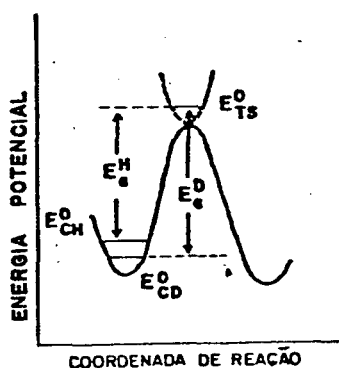


FIGURA 3 - Efeito isotópico cinético para a reação na qual um átomo de hidrogênio está parcialmente transferido no estado de transição. A curva pontilhada está perpendicular à coordenada de reação.

Se por outro lado o átomo de hidrogênio estiver fortemente ligado ao reagente no estado de transição ($k_x \gg k_y$), ou se ele estiver quase totalmente transferido para o lado dos produtos ($k_x \ll k_y$), então a equação 13, simplificada, torna-se (equação 14):

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{k_x}{\mu_{XH}} \quad \text{ou} \quad v = \frac{1}{2\pi} \frac{k_y}{\mu_{HY}} \quad \text{eq. (14)}$$

A diferença completa de energia no ponto zero aparece agora no estado de transição bem como no estado fundamental; assim não existe uma diferença na energia de ativação para os dois sistemas isotópicos.

Numa situação intermediária com as ligações mais ou menos rompidas no estado de transição, um efeito isotópico parcial é observado, (figura 4.a e 4.b).

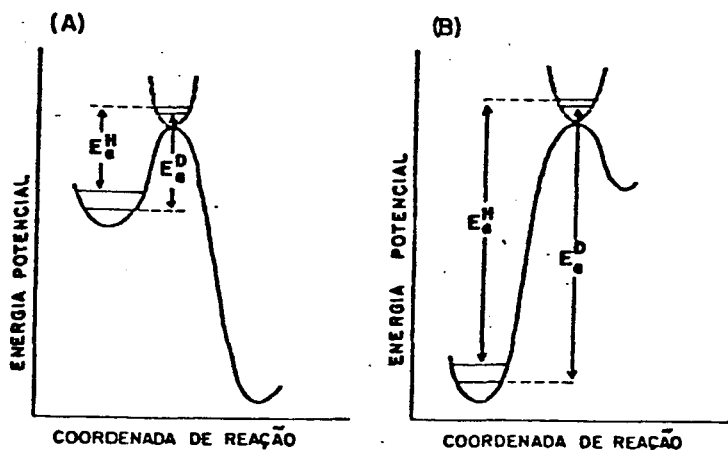


FIGURA 4 - Efeito isotópico cinético parcial: (a) um reagente semelhante ao estado de transição com pouca transferência do hidrogênio e (b) um produto semelhante ao estado de transição no qual a transferência do H é quase completa. A curva pontilhada está perpendicular à coordenada de reação.

Esta análise mostra que para uma série de reações envolvendo transferência de prótons, pode-se observar um efeito isotópico variável H/D, passando por um máximo quando o estado de transição é simétrico¹⁰.

1.3 - EFEITO ISOTÓPICO: SOLVATAÇÃO

A água pesada não é o mesmo solvente que a água leve, existe diferenças na estrutura e, naturalmente no peso molecular e, conseqüentemente nas propriedades físicas. A uma dada temperatura, por exemplo, o solvente isotópico difere em viscosidade, densidade e constante dielétrica e nas suas habilidades para solvatar solutos iônicos e não polares.

As interações soluto - solvente que dão origem aos efeitos isotópicos de solvatação são uma conseqüência da estrutura da água.

Baseado neste entendimento da estrutura da água e seu efeito observado na solvatação de várias espécies de soluto, dois modelos físicos completamente detalhados tem sido proposto para explicar o efeito isotópico de solvatação¹³.

Bunton e Shiner¹⁴ enfatizam mudanças nas frequências de estiramento interno das ligações de hidrogênio nas moléculas de água.

Swain¹⁵ tem preferido as oscilações (impedimento rotacional externo) dos graus de liberdade das moléculas de água como a maior origem do efeito isotópico do solvente.

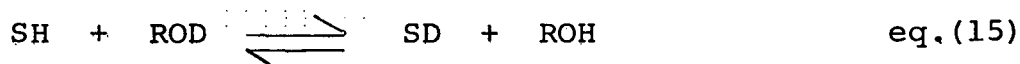
1.4 - CÁLCULO DO EFEITO ISOTÓPICO DO SOLVENTE

O objetivo de se determinar a constante do efeito isotópico do solvente é obter informações sobre o estado de transição para a etapa determinante da velocidade da reação. E também propor um mínimo de estrutura possíveis e razoáveis do estado de transição, designando para cada uma delas o efeito isotópico esperado, e comparar o resultado real com o modelo proposto.

Uma análise vibracional completa é necessária para estimar rigorosamente o efeito isotópico do solvente, o que é um processo difícil e demorado¹³.

O método descrito por Schowen¹⁶, mais aproximado e simples, usa os fatores de fracionamento de isótopos para obter a contribuição do efeito isotópico secundário e o modelo de transferência protônica triatômica de Westheimer¹⁷ para obter a contribuição primária.

Colocando-se uma molécula SH com um átomo de hidrogênio intercambiável numa mistura de solvente de ROH e ROD resulta no estabelecimento do equilíbrio dado pela equação 15.



A constante de equilíbrio para a reação indicada na equação 15 é dada pela equação 16.

$$K = \frac{[\text{SD}] \cdot [\text{ROH}]}{[\text{SH}] \cdot [\text{ROD}]} = \frac{[\text{SD}] / [\text{SH}]}{[\text{ROD}] / [\text{ROH}]} = \phi \quad \text{eq. (16)}$$

A constante de equilíbrio (K) é chamada de fator de fracionamento, ϕ , e é uma expressão da preferência da posição do hidrogênio em SL (L = H ou D) do deutério sobre o próton em relação à preferência da posição do hidrogênio de ROL (L = H ou D) do deutério sobre o próton¹³.

Segundo a equação 16 um fator de fracionamento (ϕ) maior do que 1 significa que o deutério prefere o sítio particular do soluto em relação a um sítio particular do solvente, indicando que os hidrogênios estão mais firmemente ligados em SL do que no solvente. Do mesmo modo, para valores de ϕ menores do que 1, tem-se que o hidrogênio prefere o sítio particular do soluto em relação ao solvente, e que a ligação SL é mais fraca do que as ligações do solvente ao hidrogênio.

Valores de fatores de fracionamento, ϕ , tem sido experimentalmente determinados, e constam da tabela 1.¹³

Tem-se que o fator de fracionamento isotópico para uma ligação -O-L é 1,0, (tabela 1), significando que o deutério ou hidrogênio está aleatoriamente distribuído entre tais ligações.

Pode-se definir então um ϕ para o estado de transição que pode ser usado para calcular o efeito cinético secundário do solvente. Demonstra-se que o efeito isotópico cinético pode ser dado pela razão dos fatores de fracionamento do reagente (ϕ^R) e estado de transição (ϕ^T)¹³, conforme equação 17.

$$\frac{k^H}{k^D} = \frac{\phi^R}{\phi^T} \quad \text{eq. (17)}$$

TABELA 1 - Fator de Fracionamento isotópico (ϕ) em relação a
 água (L = H ou D).

grupo funcional	ϕ
\diagdown O - L	1,0
-CO ₂ - L	1,0
$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O}^- \end{array} \text{ - L}$	1,23 - 1,28
\diagdown O ⁺ - L	0,69
$\bar{\text{O}}$ - L	0,47 - 0,56
\diagdown N - L	0,92
\diagdown N ⁺ - L	0,97
\diagdown S - L	0,40 - 0,46
\equiv C - L	0,62 - 0,64
\equiv C - L 	0,78 - 0,85
- C - L 	0,84 - 1,18

Para substratos com múltiplas posições do hidrogênio mutáveis, o efeito isotópico é dada pela expressão da equação 18,

$$\frac{k^H}{k^D} = \frac{\text{sítio reagente}}{\text{i}} \phi_i^R / \frac{\text{sítio produto}}{\text{j}} \phi_j^T \quad \text{eq. (18)}$$

onde um valor de ϕ é incluído para cada sítio do hidrogênio, mesmo que seja idêntico com outro (i, j é igual ao número de sítios do reagente e produto, respectivamente). Assim, usando o fator de fraçãoamento no estado padrão, como dado na tabela 1, pode-se calcular o efeito isotópico no equilíbrio.

1.5 - EFEITO ISOTÓPICO DO SOLVENTE: "A TÉCNICA DO INVENTÁRIO DE PRÓTONS"

Com o aumento do número de hidrogênio mutáveis nos reagentes também aumenta o número de estruturas possíveis no estado de transição. A origem do efeito isotópico agora torna-se menos certa, o efeito pode resultar da transferência protônica na etapa determinante (efeito primário) ou do produto de muitas mudanças pequenas na ligação do hidrogênio para dar o efeito observado.

Assim para analisar o efeito isotópico, é necessário obter uma listagem de todos os hidrogênios que sofram uma mudança ao irem para o estado de transição, isto é, daqueles hidrogênios que dão origem ao efeito, e também obter o efeito isotópico para cada hidrogênio¹³.

A lista contendo os hidrogênios que sofram mudança ao irem para o estado de transição é obtida através da técnica do

inventário de prótons que conste no estudo da velocidade da reação em misturas de H_2O/D_2O .

Um completo "inventário de prótons" pode dar informação sobre o número de hidrogênio que sofram transferência ou mudanças secundárias na ligação do estado de transição¹³.

LaMer e Chittum¹⁸, Gross¹⁹ e Butler²⁰ relataram que o efeito isotópico do solvente, k^H/k^n , para uma variedade de reações de transferência protônica, em mistura de H_2O/D_2O , não variam linearmente com n , a fração atômica de deutério na mistura. A razão para este comportamento fundamenta-se no fato de que nem todos os prótons mutáveis (e como tal, responsáveis pelo efeito isotópico) tem a mesma composição do solvente, isto é, seus ϕ não são necessariamente igual à unidade. Tratamentos teóricos deste fenômeno levaram a uma formulação matemática conhecida como Equação de Gross-Butler. A forma desta equação normalmente é dada pelas equações 19 e 20, para o equilíbrio e a velocidade, respectivamente.

$$K^n = K^H \frac{v}{|i|} (1 - n + n\phi_i^P) \frac{v}{|j|} (1 - n + n\phi_j^R) \quad \text{eq. (19)}$$

$$k^n = k^H \frac{v}{|i|} (1 - n + n\phi_i^T) \frac{v}{|j|} (1 - n + n\phi_j^R) \quad \text{eq. (20)}$$

onde: ϕ = fator de fracionamento

n = fração atômica de deutério no solvente

n varia de 0 - solvente protonado puro - a 1 - solvente deuterado puro.

K^0 = constante de equilíbrio em solvente protonado puro

k^0 = constante de velocidade em solvente protonado puro

k^n = constante de equilíbrio a um dado valor de n

k^n = constante de velocidade a um dado valor de n

A equação 19 (ou 20) é a forma mais geral da equação de Gross-Butler, mostrando que o número de sítio de hidrogênio no reagente e no estado de transição não precisam ser contados como iguais.

Uma lista de todos os ϕ_i^T obtidos por concordância de k^n (n) com ϕ_j^R conhecidos ou assumidos fornece o inventário de prótons¹³ no estado de transição e o efeito isotópico associado a cada um.

Uma vez obtido os valores da constante de velocidade para uma dada reação em diferentes misturas de H_2O/D_2O , o efeito isotópico total k^H/k^D pode ser calculado, e com o resultado verificar se o efeito isotópico é normal ou inverso.

A aparência do gráfico de constante de velocidade contra seus respectivos valores de n , pode trazer informações sobre a forma geral de Equação de Gross Butler para a reação, sugerindo, por exemplo, se há um ou mais termos de contribuição do estado de transição no numerador e se os termos de contribuição do estado do reagente estão presentes ou ausentes no denominador.

A figura 5 considera algumas possibilidades para uma série de reações hipotéticas^{1,6} com um efeito isotópico do solvente k^H/k^n de 2,5.

O efeito isotópico é normal ($k^H > k^D$), a contribuição do estado de transição é menor que a contribuição do estado reagente, assim as curvas de 1 a 4 da figura 5 caminham para baixo e para a direita¹³.

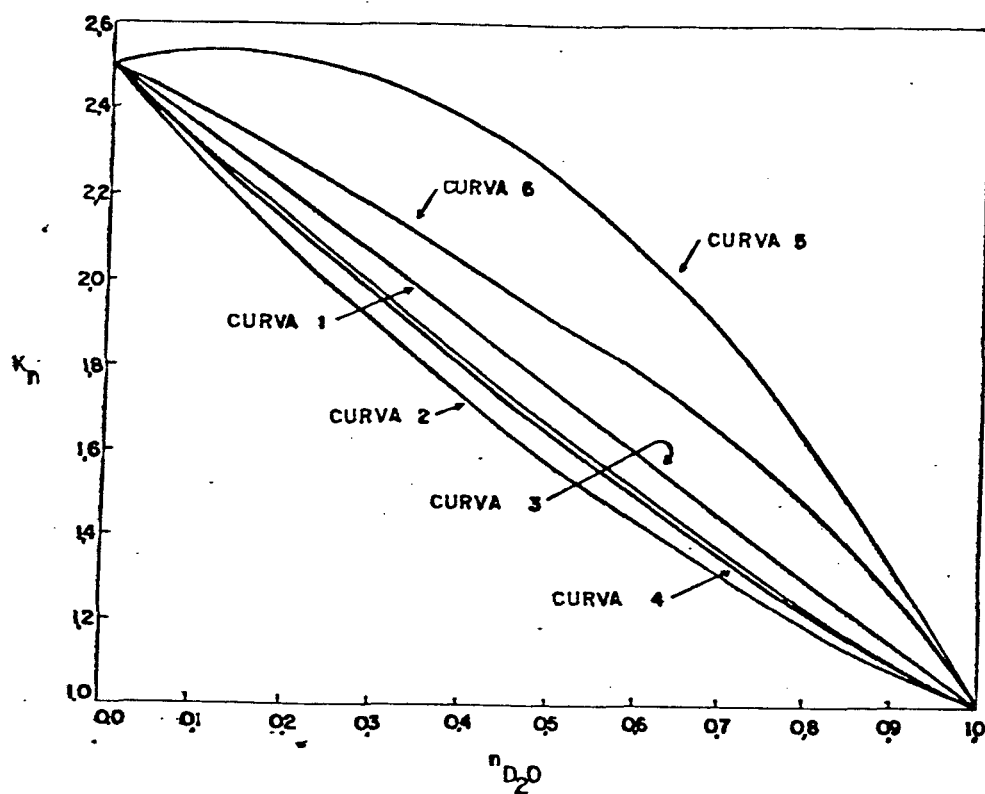


FIGURA 5 - Curvas hipotéticas de k_n versus n_{D_2O} . As curvas 1, 2, 3 e 4 representam 1, 2, 3 e ∞ prótons no estado de transição e as curvas 5 e 6 representam mudança de velocidade na etapa determinante da velocidade da reação e mecanismo de dois prótons no qual um apresenta efeito isotópico normal e outro efeito isotópico inverso, respectivamente.

A curva 1 da figura 5, indica que o efeito isotópico do solvente vem de um sítio hidrogeniônico comum no estado de transição, ou seja que somente um próton está sofrendo mudança na etapa determinante da velocidade da reação. A constante de velocidade k^n será a média da fração molar em peso de k^H (para H_2O puro) e k^D (para D_2O puro), conforme equação 22.

$$k^n = k^H (1-n) + k^D (n) = k^H \left(1-n + \frac{nk^D}{k^H} \right) \quad \text{eq. (22)}$$

A equação 20 é equivalente a forma linear da equação de Gross - Butler, e assim pode-se escrever a equação 23.

$$k^n = k^H (1 - n + n \phi_1^T) \quad \text{eq. (23)}$$

O fator de fracionamento do estado reagente ϕ_1^R para o sítio hidrogeniônico em questão é igual a 1,0 e ϕ_1^T é dado pelo inverso do efeito isotópico para a reação.

As curvas 2-4 da figura 5 indicam a existência de multipróton no estado de transição. A equação de Gross-Butler pode ser escrita na forma da equação 24,

$$k^n = k^O \frac{v}{|i|} (1 - n + \phi_i^T) \quad \text{eq. (24)}$$

com todos $\phi_i^T < 1$ e todos os termos de contribuição do estado rea

gente igual 1. Os gráficos $k(n)$ são polinomiais em n de ordem v (equação 25).

$$k^n = k^0 + C_1 n + C_2 n^2 + \dots + C_v n^v \dots \quad \text{eq. (25)}$$

A ordem v dos polinômios da equação 25 dá o número de sítios hidrogeniônicos envolvidos na ativação e pode ser algum número inteiro entre 2 e ∞ .

Pode-se facilmente diferenciar entre dois extremos mecanísticos: (1) um próton ativo, se o gráfico k_n versus n for linear; (2) mais do que dois prótons ou infinitos prótons se o gráfico $\ln k^n$ versus n for linear.

Gráficos de k^n versus n com curvatura para baixo localizada entre a linha de curva 1 (1 H), e os extremos da linha da curva 2 (∞ H), da figura 5, são consistentes com um mecanismo no qual dois ou três ou um número razoavelmente pequeno de prótons sofrem mudança ao irem do estado padrão ao estado de transição.

Pode-se fazer uma rápida checagem para a possibilidade de um mecanismo com dois prótons no qual cada um contribui igualmente ao efeito isotópico. A equação de Gross-Butler toma forma da equação 26 que reduz-se à equação 27 pois $\phi_1^T = \phi_2^T$:

$$k^n = k^H (1 - n + n \phi_1^T) (1 - n + n \phi_2^T) \quad \text{eq. (26)}$$

$$k^n = k^H (1 - n + n \phi_1^T)^2 \quad \text{eq. (27)}$$

um gráfico de $k^n/k^H)^{1/2}$ versus n será linear e ϕ_T será dada pela raiz quadrada do inverso do efeito isotópico, $(k^D/k^H)^{1/2}$.

Caso a curva $(k^n/k^H)^{1/2}$ não seja linear significa que não se tem um mecanismo envolvendo dois prótons, e sim com infinitos prótons. Neste caso deve-se sujeitar os dados a uma análise de regressão polinomial, para se obter o número exato de prótons envolvidos e os valores individuais de ϕ_1^T para cada próton.

A curvatura para baixo, curvas 5 e 6 da figura 4, implica que o efeito de múltiplos sítios estão todos na mesma direção (todos $\phi^T < 1$, com contribuição ao efeito isotópico normal para cada hidrogênio ativo).

As curvas 5 e 6 da figura 5, representam mudanças de velocidade na etapa determinante da velocidade da reação e um mecanismo envolvendo dois prótons na qual um apresenta efeito isotópico normal e outro efeito isotópico inverso, respectivamente.

1.6 - PESTICIDAS

O aumento da produção agrícola depende de fatores tais como : variedades das sementes, fertilidade do solo, luz, água, combate aos insetos, doenças das plantas e plantas daninhas²¹.

O uso de substâncias tóxicas contra os inimigos das plantas é muito antigo, mas é a partir de 1960 que começa a ter uma aplicação efetiva²².

Através de uma combinação das propriedades físicas, químicas e biológicas, determinados compostos químicos tem propriedades de pesticidas. As propriedades físico-químicas determinam co

mo esses produtos se estendem no meio e a persistência dos pesticidas em termos de possíveis reações de degradação e remoção por adsorção. As propriedades biológicas determinam não somente o fim para os quais os pesticidas são utilizados, como também o grau de perigo incidental para outras espécies vivas²³.

O efeito residual é o tempo de permanência dos produtos biologicamente ativos nos alimentos, no solo, no ar e na água, podendo trazer implicações de ordem toxicológica. O uso indiscriminado dos produtos químicos produziu inconvenientes, pois a persistência do produto no solo, na água e nas plantas poderá contaminar os animais. Por sua vez, os animais servindo de alimentos ao homem transmitirá pequenas, mas quantidades acumulativas do pesticida.

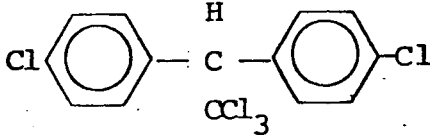
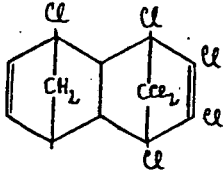
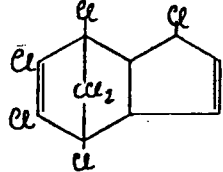
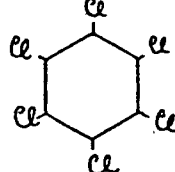
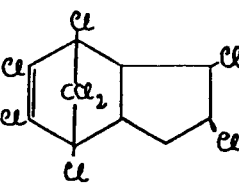
Os pesticidas podem permanecer no solo alguns dias, como podem ficar-se por alguns anos, e às vezes, até dezenas de anos

Os inseticidas clorados são os que apresentam um maior efeito residual no solo.

O efeito residual de um produto no solo é função da natureza e da quantidade aplicada. Observa-se que a fixação do defensivo no solo está na seguinte ordem decrescente: granulados, emulsões, soluções, pós-molháveis e pós-secos²⁴.

As 2,2,2-tricloro-1-aryl-etanona (p-X-TCA) também apresentam propriedades pesticidas. A aparente vantagem das p-X-TCA está na sua velocidade de degradação. Esses compostos decompõem-se, em meio básico, formando benzoatos e clorofórmio a temperatura ambiente²⁵.

TABELA 2 - Tempo de vida no solo de alguns inseticidas.

Produto (Nome Comercial)	Fórmula	tempo que leva pa ra desaparecer 95% do produto
DDT		4 a 30 anos
Aldrin		1 a 6 anos
Heptacloro		3 a 5 anos
Lindane		3 a 10 anos
Clordane		3 a 5 anos

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Os compostos 2,2,2-tricloro-1-p-(bromofenil)etanona (p-Br-TCA) e 2,2,2-tricloro-1-p-(metoxifenil)etanona (p-MeO-TCA) foram preparados conforme procedimento descrito no item 2.3.

O THF (tetrahidrofurano), Merck-Uvasol, usado no preparo de soluções (estoques e cinéticas), foi seco com sódio metálico (fios) em um sistema de refluxo em atmosfera de nitrogênio. A benzofenona foi usada como indicador de umidade e o aparecimento da coloração azul era indicador do ponto ideal de secagem. Em seguida o THF foi destilado (p.e. 67 ~ 68°C) em atmosfera de nitrogênio.

Foram preparadas soluções estoque das p-X-TCA (onde X = Br, O-Me) com concentrações na ordem de 10^{-2} M em THF seco.

A água usada no preparo das soluções foi deionizada, bidestilada e desoxigenada (a água foi levada a ebulição e resfriada em atmosfera de nitrogênio).

A água deuterada, usada no estudo do efeito isotópico, era de procedência Fluorochem - LTD, 99,8% em conteúdo de deutério.

O gás cloro, utilizado na síntese dos compostos, foi obtido fazendo-se reagir ácido clorídrico concentrado (Merck) e permanganato de potássio.

2.2 - INSTRUMENTAÇÃO

A caracterização dos compostos preparados foi realizada por espectroscopia de U.V-Vis, I.V. e H'RMN. Os espectros UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu 210 A acoplado a um termostato. Os espectros I.V. foram obtidos em celas de NaCl em um espectrômetro Perkin Elmer 781. Os espectros de ¹H RMN foram obtidos em espectrômetro Varian T-60, utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

O acompanhamento das reações de preparação dos compostos e a determinação do grau de pureza foram feitos por cromatografia gasosa (equipamento científico C.G. Ltda. modelo 30-S, coluna 5% OV 17-Chr. W. Sil).

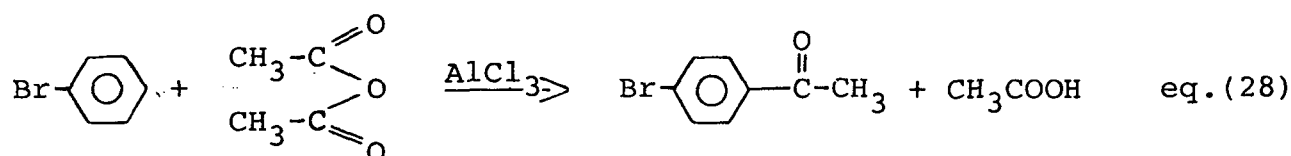
As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem foram determinadas com auxílio de um computador DISMAC-D-8001, utilizando-se um método iterativo e mínimos quadrados.

2.3 - PREPARAÇÃO DAS p-X-TCA

2.3.1 - PREPARAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-(p-BROMOFENIL) ETANONA (p-Br-TCA)

2.3.1.a - PREPARAÇÃO DO p-BROMO(FENIL) ETANONA

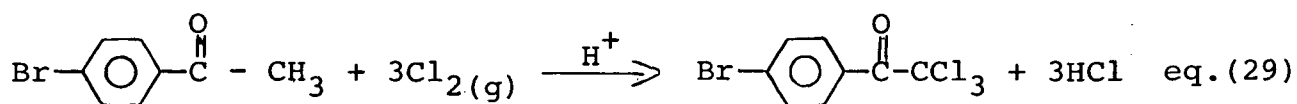
O composto p-bromo(fenil)etanona foi preparado por acilação de Friedel - Crafts²⁶, equação 28.



Adicionou-se lentamente, e com forte agitação, 88 g (0,66 moles) de AlCl_3 e 30,7 g (0,3 moles) de anidrido acético a 47,1 g (0,3 moles) de bromobenzeno dissolvidos em 200 ml de CS_2 . Após a adição, a mistura foi aquecida a 80°C e agitada durante 30 minutos. Em seguida lavou-se a mistura com água e extraiu-se o produto com éter etílico. O extrato etéreo foi seco com sulfato de magnésio anidro e após a evaporação do éter, o composto foi destilado a vácuo.

2.3.1.b - PREPARAÇÃO DA p-Br-TCA

A 2,2,2-tricloro-1-(p-bromofenil)etanona (equação 29), foi obtida borbulhando-se $\text{Cl}_2(\text{g})$



em uma solução de 35,8 g (0,18 moles de 1-(para-bromofenil)etanona em 100 ml de ácido acético, mantendo-se a temperatura de aproximadamente 60°C . Para substituição do terceiro hidrogênio, foi adicionado à mistura reagente 23,7 g (0,3 moles) de CH_3COONa fundido²⁷ em 50 ml de ácido acético, e elevou-se a temperatura da mistura a 90°C . Após terminada a reação, que foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, a mistura reacional foi derramada em um bequer con

tendo cerca de 100 ml de água; a fase orgânica foi extraída com éter etílico e seca com sulfato de magnésio.

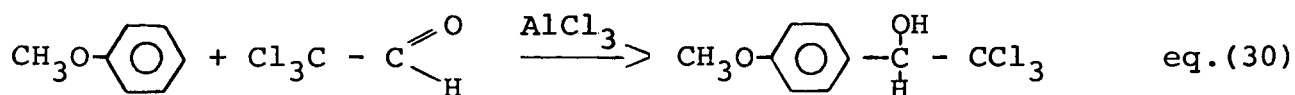
Após a evaporação do éter, destilou-se a vácuo. A p-Br-TCA é um líquido incolor e viscoso. Obteve-se 26,18 g (0,14 moles), com rendimento de 77,8%.

A p-Br-TCA foi caracterizada através dos espectros de U.V. (figura 6), I.V. (figura 7) e RNM (figura 8), sendo que os dados de sua identificação estão contidos na tabela 3.

2.3.2 - PREPARAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-(p-METOXIFENIL) ETANONA (p-MeO-TCA)

2.3.2.a - PREPARAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-(p-METOXIFENIL) ETANOL

A preparação deste carbinol foi feita através da reação de 100 ml de anisol (reagente e solvente) e 10 ml (0,103 moles de cloral desidratado), equação 30,



À qual foram adicionados lentamente e com rápida agitação 2,7 g (0,02 moles) de AlCl_3 , mantendo-se o sistema a -5°C . A solução reacional resultante foi guardada no freezer por 24 horas e, em seguida, foi lavada com 100 ml de HCl 6N. A fase orgânica foi separada, depois neutralizada com 100 ml de NaHCO_3 5%, e, por último, lavada várias vezes com água destilada. O solvente foi destilado por ar

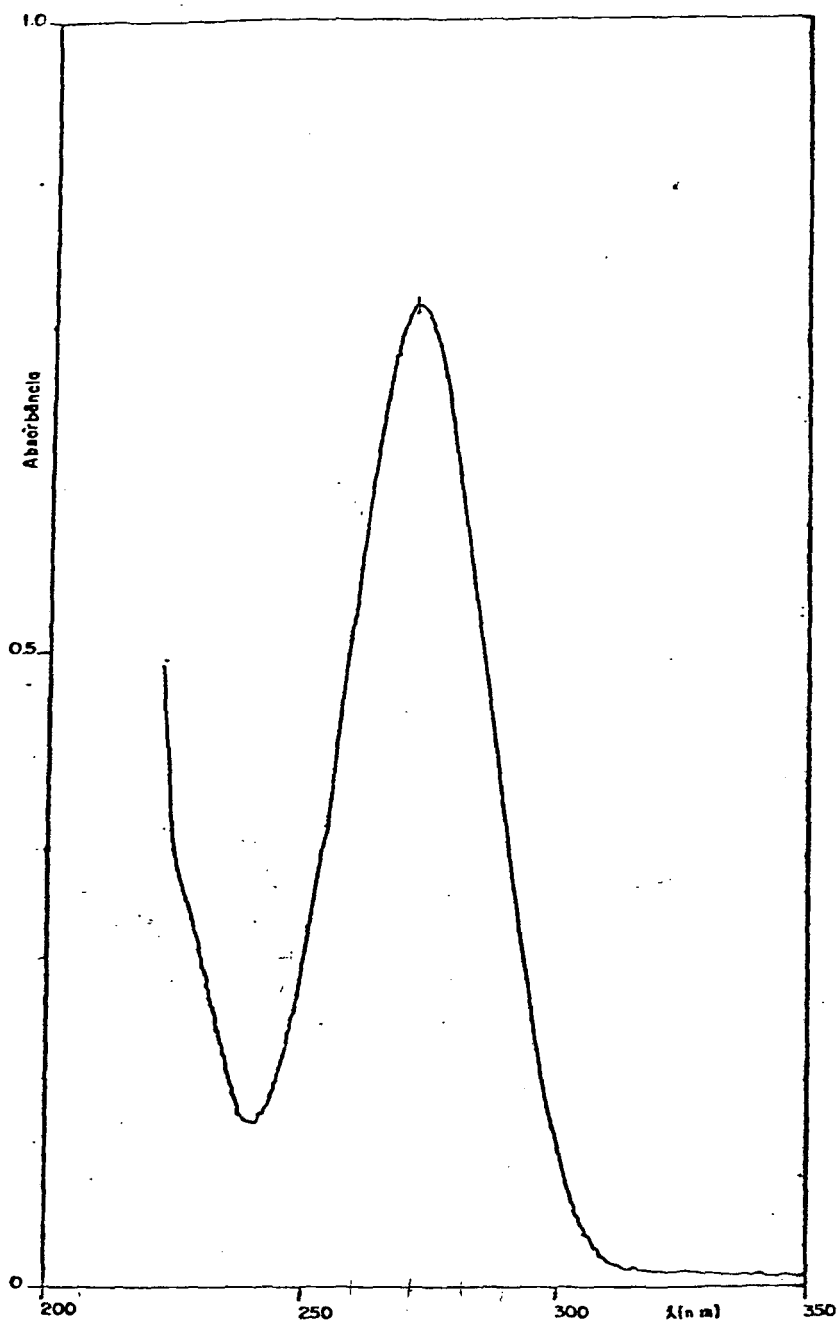


FIGURA 6 - Espectro de ultravioleta da 2,2,2-tricloro-p-bromofeniletanona, $1,75 \times 10^{-5}$ M em THF à 25°C.

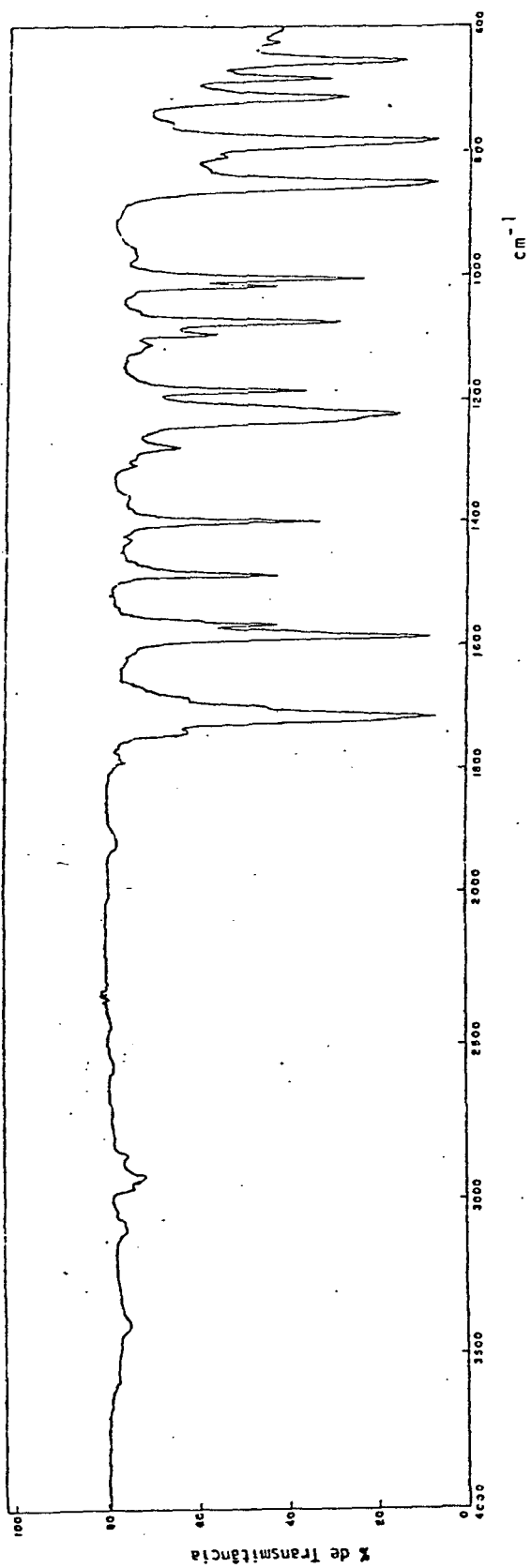


FIGURA 7 - Espectro de infravermelho da 2,2,2-tricloro-p-bromofeniletanona em cela de NaCl.

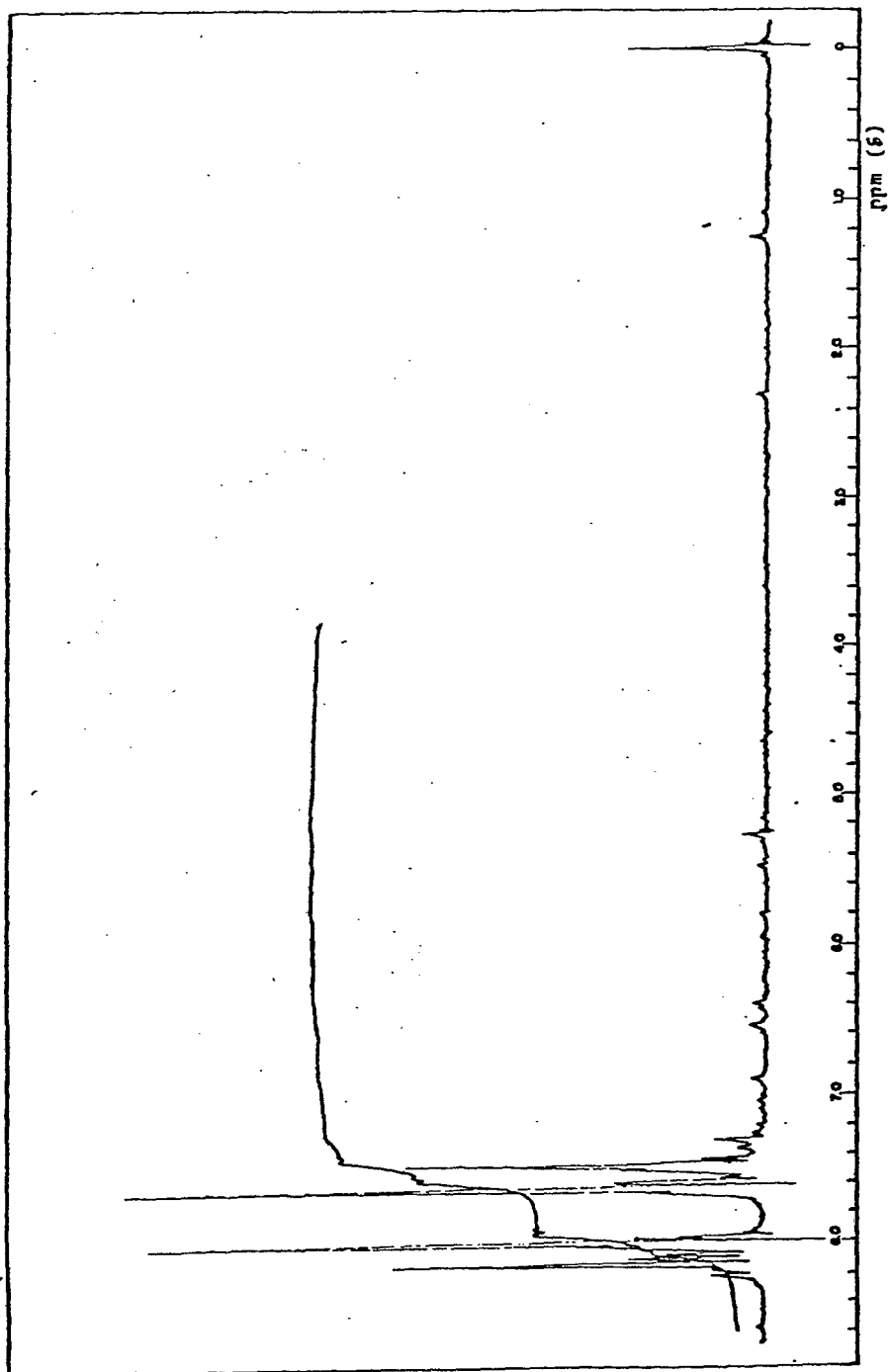


FIGURA 8 - Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da 2,2,2-tricloro-p-bromofeniletanona em CDCl_3 , usando o TMS como padrão interno.

TABELA 3 - Dados espectrais para os compostos p-MeO-TCA e p-Br-TCA.

Composto	UV (a) λ_{\max} , nm	IV (b) ν (cm^{-1})	HRMN (c) δ H
p-MeO-TCA	298,5 (log ϵ = 4,2)	$\nu_{\text{C-H}}$ 3010, 2930	3,9 (s, 3H)
		$\nu_{\text{C=O}}$ 1700	6,8 - 8,1 (m, 4H)
		$\nu_{\text{C=C(anel)}}$ 1575	
		$\delta_{\text{C-H}}$ 810 (anel dissubst.)	
p-Br-TCA	272 (log ϵ = 4.1)	$\nu_{\text{C=H}}$ 3050, 1718	7,2 - 8,1 (m, 4H)
		$\nu_{\text{C=O}}$ 1718	
		$\delta_{\text{C-H}}$ 850 (anel 1-4-dissubst.)	

a) Os espectros de UV foram feitos em THF, a 25°C e na concentração de 10^{-4} M.

b) Os valores de estiramentos no IV foram determinados em filme líquido, em celas de NaCl.

c) Os valores de deslocamentos químicos foram determinados em ppm.

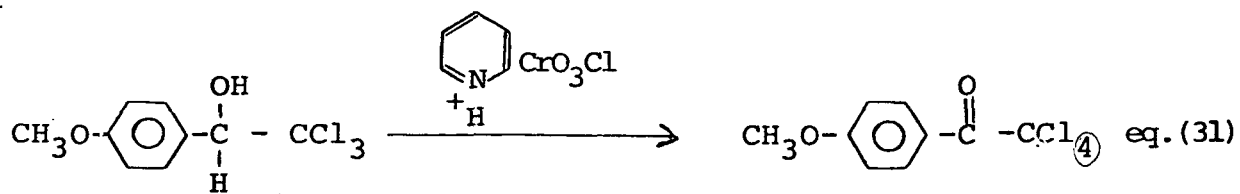
Usou-se TMS (tetrametilsilano) como referência interna e CDCl_3 como solvente.

raste de vapor.

A fase orgânica residual foi extraída com éter e o produto concentrado em rotavapor²⁸.

2.3.2.b - PREPARAÇÃO DA p-MeO-TCA

30 g (0,12 moles) de 2,2,2-tricloro-1-(parametoxifenil)etanona foi dissolvido em 100 ml de CH₂Cl₂, e oxidado pela adição lenta, e com agitação, de 75,9 g (0,35 moles) de clorocromato de piridínio²⁹, conforme equação 31.



Após 24 horas, adicionou-se ao sistema mais 22 g (0,1 moles) do oxidante, uma vez que foi verificado ainda a presença do carbinol.

A purificação do composto foi feita utilizando - se carvão ativo e posterior destilação a vácuo. O p-MeO-TCA é um líquido incolor e viscoso. Obteve-se 24,2 g do composto, com rendimento de 80%.

O p-MeO-TCA foi caracterizado através dos espectros UV (figura 9), IV (figura 10) e RNM (figura 11), sendo que os dados de sua identificação estão contidos na tabela 3.

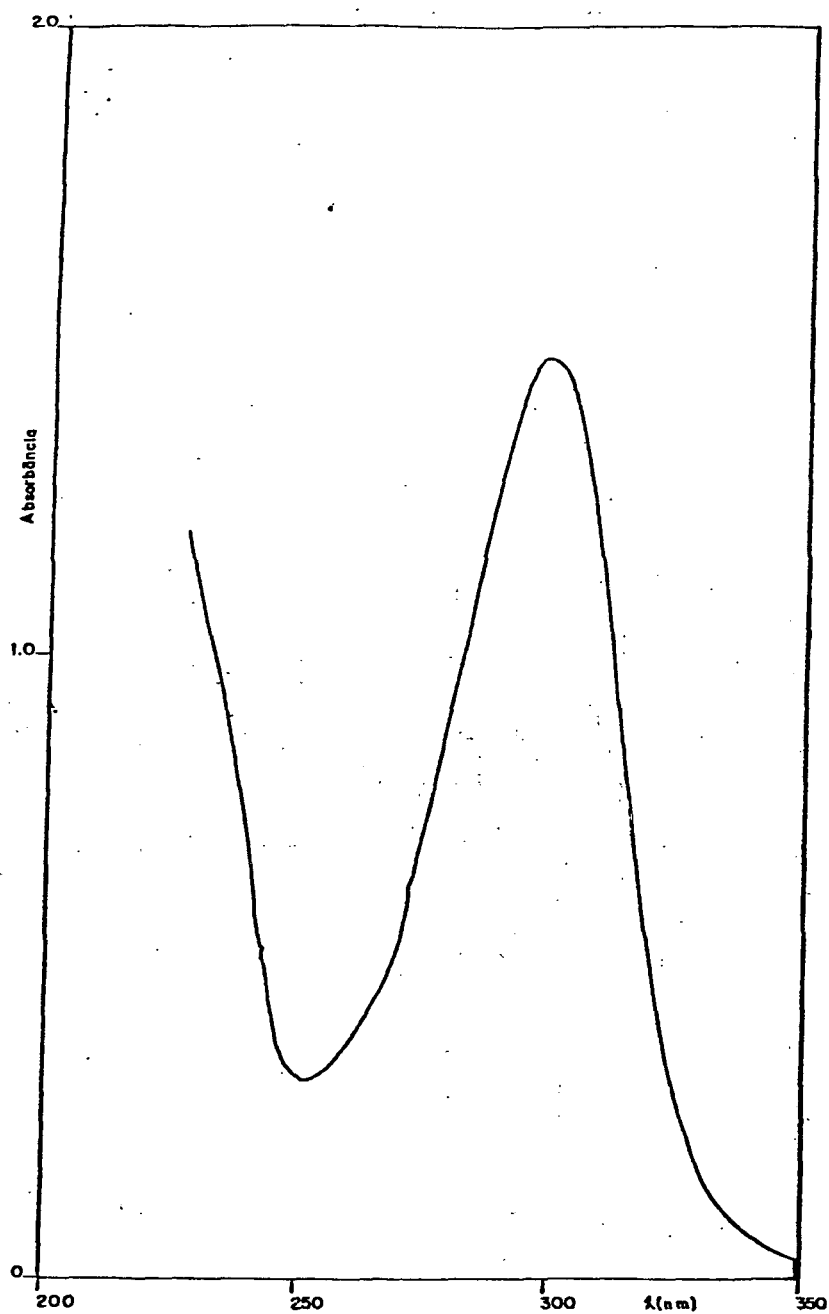


FIGURA 9 - Espectro de ultravioleta da 2,2,2-tricloro-p-metoxifenilnetaona, $1,93 \times 10^{-4}$ M em THF à 25°C.

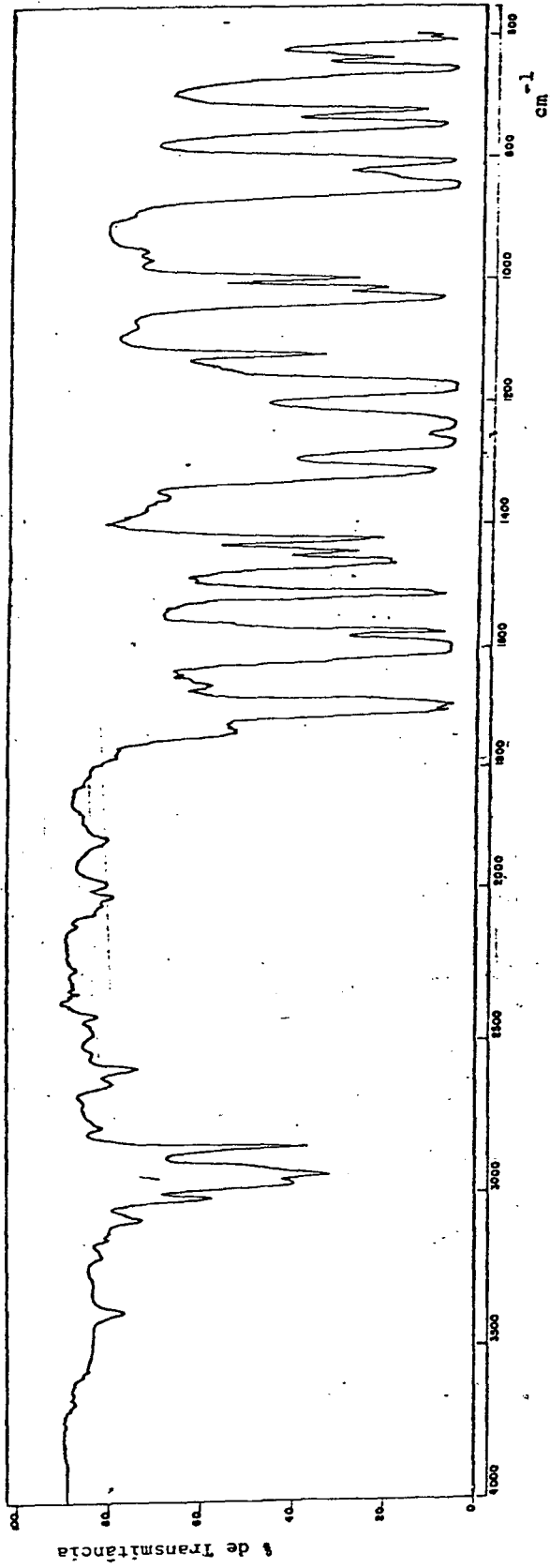


FIGURA 10 - Espectro de infravermelho da 2,2,2-tricloro-p-metóxiifeniletanona em cela de NaCl.

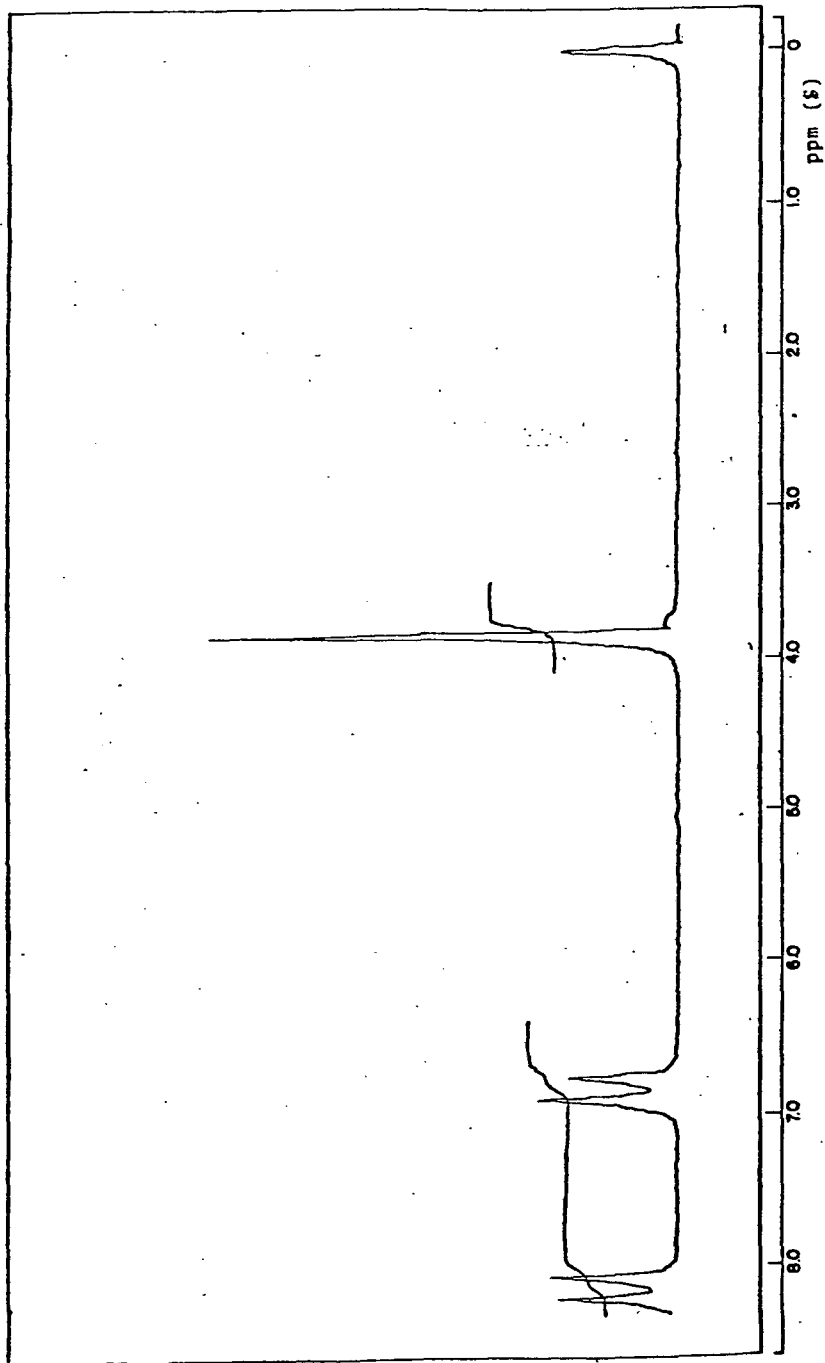


FIGURA 11 - Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da 2,2,2-tricloro-p-metoxifenilietanona em CDCl_3 , usando o TMS como padrão interno.

2.4 - ESTUDO CINÉTICO

As cinéticas de hidratação - desidratação das tricloroacetofenonas foram acompanhadas por espectrofotometria de UV pelo desaparecimento da banda característica da carbonila conjugada com os elétrons π do anel aromático, a 25°C, no comprimento de onda máxima de 298,5 e 272,0 nm para a p-MeO-TCA e p-Br-TCA, respectivamente.

As reações foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm e com capacidade de aproximadamente 3,5 ml.

Para cada corrida cinética adicionou-se 3 ml da solução H₂O/THF, com concentração de H₂O conhecida, variando de 3,0 até 50 M. Após a termostatização da solução, adicionou-se 5 ml da solução-estoque de p-X-TCA concentração na ordem de 10⁻² M, sendo que a concentração final da solução para cada corrida cinética era na ordem de 10⁻⁵ M. A solução foi rapidamente agitada, e a reação acompanhada até 80 - 90% do seu total.

2.5 - ESTUDO DO EFEITO ISOTÓPICO: TÉCNICA DO INVENTÁRIO DE PRÓTONS

Utilizando-se o método espectrofotométrico descrito no item 2.4, fêz-se o estudo cinético para obtenção dos valores das constantes de velocidade observadas. Variou-se a fração molar de D₂O de 0 até 1, a uma concentração fixa de 20 M da mistura H₂O/D₂O em THF (previamente seco), para os compostos p-MeO-TCA e p-Br-TCA.

2.6 - DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR (a_M)

Para determinar a a_M das p-X-TCA, (onde X = Br, MeO), preparou-se pelo menos quatro soluções com concentrações conhecidas, na ordem de 10^{-5} M em THF, previamente seco, mediu-se então a absorvância, no λ_{max} de 298,5 e 272,0 nm para a p-MeO-TCA e p-Br-TCA, respectivamente.

As soluções para determinação da a_M no equilíbrio foram preparadas adicionando-se soluções de p-X-TCA em THF, com concentrações conhecidas (na ordem de 10^{-2} M), em uma cubeta contendo 3 ml de uma mistura de H₂O/THF, sendo que a concentração de água foi mantida constante no valor de 20 molar. A solução foi então deixada em reação por 8 horas. Em seguida mediu-se a absorvância da mistura em equilíbrio a 25°C.

Considerando a impossibilidade de se isolar o hidrato, e devido a semelhança estrutural entre a 2,2,2-tricloro-1-aril etanol e o hidrato, preparou-se solução destes carbinóis com concentrações conhecidas, na ordem de 10^{-5} M, em THF, e mediu-se a absorvância destas soluções. As medidas de absorvâncias destes carbinóis foram consideradas então como sendo a absorvância dos hidratos.

A absorvância molar do equilíbrio (p-X-TCA \rightleftharpoons hi drato), foi determinada através da leitura de absorvância da reação no equilíbrio com misturas de diferentes frações molares de D₂O e H₂O em THF previamente seco.

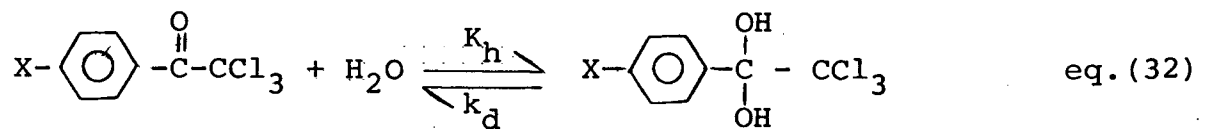
CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO3.1 - HIDRATAÇÃO DAS p-X-TCA EM MISTURAS DE H₂O/THF

A hidratação das p-X-TCA foi estudada em mistura de H₂O/THF acompanhando-se o desaparecimento dos substratos p-MeO-TCA e p-Br-TCA em 298,5 e 272,0 nm, respectivamente, cuja bandas de absorção correspondem ao sistema aromático em conjugação com o grupo carbonila (bandas k).

As absorptividades molares (a_M) das p-X-TCA diminuem com a hidratação, uma vez que nesta reação ocorre ruptura da conjugação entre os elétrons π da carbonila e os elétrons π do anel aromático.

A reação de hidratação das p-MeO-TCA (equação 32) ,



onde:

X = MeO-, Br-

K_h = constante de velocidade para a reação de hidratação

k_d = constante de velocidade para a reação de desidratação

$k_h = \frac{k_h}{k_d}$ (constante de hidratação)

é um processo reversível, que foi repetidamente comprovado por análise cromatográfica em fase gasosa da mistura reacional após atingir o equilíbrio. Em todos os casos a análise sempre mostrou que o reagente era a única espécie presente, comprovando-se que o hidrato só é estável em solução. Resultados semelhantes foram obtidos para os compostos TCA, p-Cl-TCA e p-NO₂-TCA³⁰.

A equação da velocidade para a reação de hidratação (equação 32) pode ser escrita conforme equação 33, e mantendo - se

$$v = k [p-X-TCA]^w \cdot [H_2O]^w \quad \text{eq. (33)}$$

a concentração de água em excesso em relação à concentração do substrato, tem-se uma reação de pseudo primeira ordem, e a equação 33 pode, então, ser representada pela equação 34,

$$v = k_{obs} [p-X-TCA]^w \quad \text{eq. (34)}$$

onde w é a ordem da reação de hidratação em relação a p-X-TCA.

Os valores das constantes de velocidade observadas, k_{obs} , foram determinados pelo método espectrofotométrico através da equação 35, baseada na Lei de Lambert Beer, onde tem-se que a absorvância de um reagente ou produto é proporcional a sua concentração.

$$\ln \left(\frac{A_0 - A_{\infty}}{A_t - A_{\infty}} \right) = k_{obs} \cdot t \quad \text{eq. (35)}$$

onde:

A_0 = Absorbância do substrato no tempo zero.

A_t = Absorbância no tempo t .

A_{∞} = Absorbância no tempo infinito

As tabelas 4 e 5 mostram valores de k_{obs} com erros geralmente inferiores a 1%. Cada valor de k_{obs} é a média pesada de duas a quatro corridas cinéticas numa mesma concentração de água e que entre si não divergiam em mais de 2%.

Devido a linearidade do gráfico $\ln (A_t - A_{\infty})$ versus tempo (s) de reação, conforme figura 12, pode-se concluir que a reação de hidratação (equação 32) é de primeira ordem em relação a p-X-TCA.

A hidratação das p-X-TCA representada pela equação 32 pode ser escrita em termos da constante de hidratação (k_h), definida pela equação 36, onde k_h e k_d são as constantes de veloci

$$k_h = \frac{k_h}{k_d} \quad \text{eq. (36)}$$

dade de primeira ordem para a reação de hidratação da cetona e de hidratação do hidrato, respectivamente, e foram obtidos a partir de valores experimentais da constante de velocidade observada (k_{obs}), a partir da equação 37.

$$k_{obs} = k_h + k_d \quad \text{eq. (37)}$$

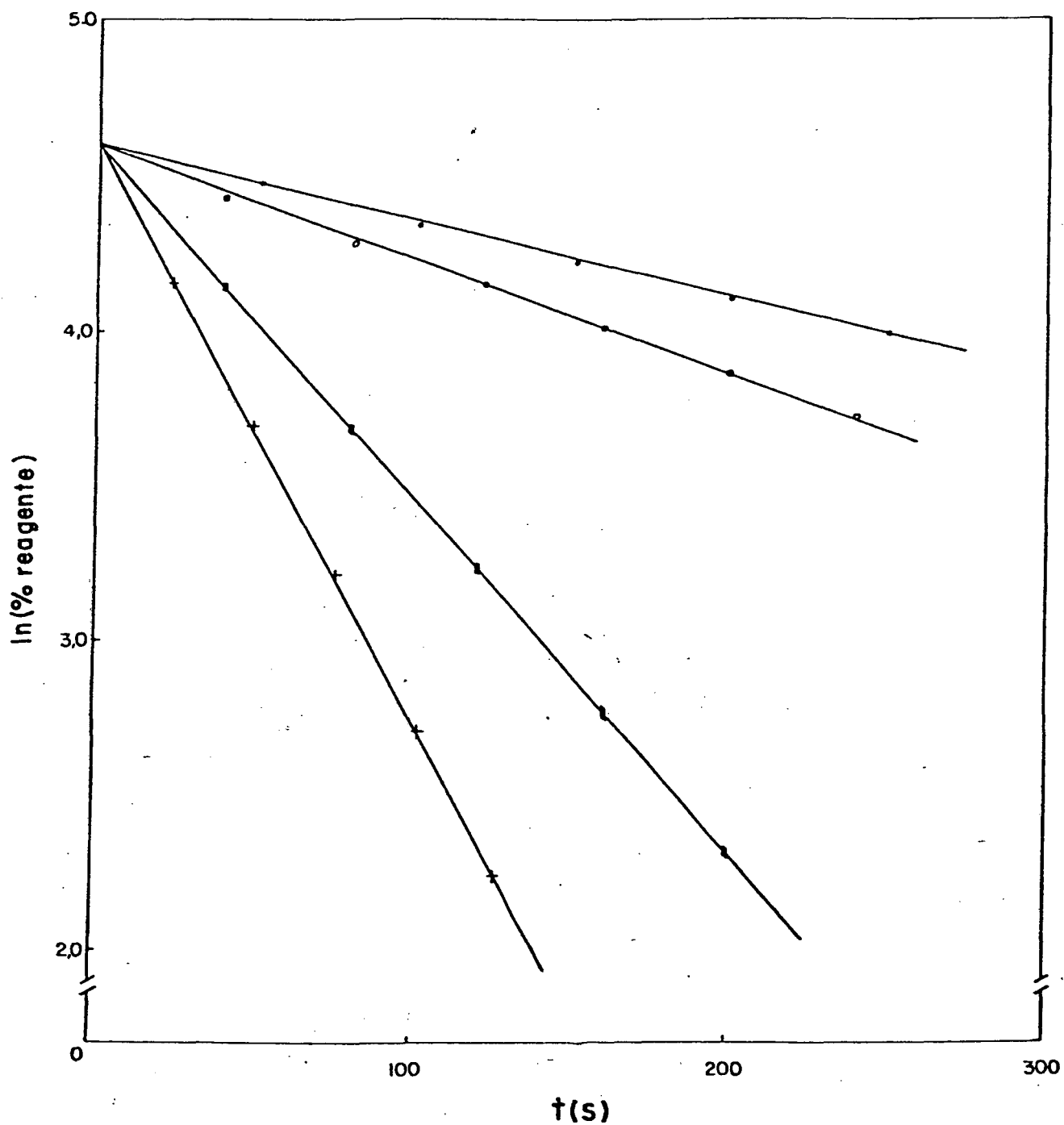


FIGURA 12 - Determinação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação de hidratação da p-Br-TCA a uma concentração de 15 (✓) e 20 (x) molar de H₂O , e da p-MeO-TCA a uma concentração de 22 (●) e 26 molar (o) de H₂O, a 25°C.

TABELA 4 - Constante de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}); constante de velocidade de hidratação (k_h) e constante de velocidade de desidratação (k_d) para a reação da p-MeO-TCA em misturas de H₂O/THF a várias concentrações de água, a 25°C.

H ₂ O M	$10^3 \times k_{obs}, s^{-1}$	erro %	$10^4 \times k_h, s^{-1}$	$10^3 \times k_d, s^{-1}$
5,0	0,278	0,550	0,497	0,228
10,0	0,800	0,315	1,432	0,657
14,0	1,273	0,261	2,278	1,045
16,0	1,606	0,481	2,875	1,319
18,0	1,802	0,429	3,224	1,479
20,1	2,195	0,535	3,928	1,802
22,0	2,472	0,497	4,425	2,030
24,0	2,895	0,824	5,182	2,377
26,0	3,576	0,437	6,401	2,936
28,0	4,398	0,699	7,887	3,618
30,0	5,502	0,728	9,847	4,517
32,0	6,547	0,358	11,721	5,375
34,0	8,108	0,639	14,521	6,657
36,0	10,551	0,563	18,891	8,663
38,0	13,883	1,001	24,853	11,398
40,0	17,713	0,238	31,701	14,543
42,1	23,945	0,269	42,862	19,659
44,0	30,614	0,755	54,793	25,135
46,0	41,602	0,899	74,461	34,156
48,1	55,393	0,292	99,142	45,479
50,1	68,774	1,089	123,102	56,465

TABELA 5 - Constante de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}); constante de velocidade de hidratação (k_h) e constante de velocidade de desidratação (k_d) para a reação da p-Br-TCA em mistura de H₂O/THF a várias concentrações de água, a 25°C.

H ₂ O M	$10^3 \times k_{obs}, s^{-1}$	erro %	$10^3 \times k_h, s^{-1}$	$10^3 \times k_d, s^{-1}$
3,0	0,896	0,892	0,740	0,157
4,1	1,543	0,325	1,274	0,270
5,1	2,302	0,221	1,901	0,402
6,1	3,179	0,172	2,620	0,555
7,0	4,062	0,711	3,353	0,709
8,2	5,078	0,225	4,192	0,886
10,0	6,670	0,235	5,506	1,164
12,1	8,421	0,881	6,948	1,469
15,0	11,551	0,199	9,536	2,016
16,0	12,592	0,706	10,391	2,197
18,0	15,460	0,129	12,762	2,698
20,0	18,184	0,221	15,012	3,173
22,0	20,753	0,174	17,134	3,621
24,0	24,434	0,671	20,171	4,264
26,0	30,313	0,254	25,023	5,289
28,0	35,570	0,499	29,362	6,208
29,0	39,543	0,139	32,641	6,901
31,0	47,301	0,589	39,053	8,255
32,0	51,974	0,259	42,904	9,070
33,0	54,852	0,998	45,281	9,572

A relação entre k_h e k_d com K_h é expressa pela equações 38 e 39, originadas da combinação das equações 35 e 36.

$$k_h = \frac{k_{obs}}{\frac{K_h + 1}{K_h}} \quad \text{eq. (38)}$$

$$k_d = \frac{k_{obs}}{K + 1} \quad \text{eq. (39)}$$

Para obter-se os valores de k_h e k_d é necessário o valor da constante de hidratação (K_h), que foi estimado a partir da absorvidade molar (a_M), conforme equação 40, onde a_M (ceto

$$K = \frac{[\text{hidrato}]}{[\text{cetona}]} = \frac{a_M(\text{cetona}) - a_M(\text{equilíbrio})}{a_M(\text{equilíbrio}) - a_M(\text{hidrato})} \quad \text{eq. (40)}$$

na) corresponde a absorvidade molar da cetona em THF seco, $a_M(\text{equilíbrio})$ corresponde a absorvidade molar para o equilíbrio da reação de hidratação. A absorvidade molar do hidrato, $a_M(\text{hidratação})$ não pôde ser determinada experimentalmente, uma vez que todas as tentativas de se isolar tais produtos resultaram infrutíferas. Além disso cetais estruturalmente semelhantes também não puderam ser preparados (ver por exemplo referência 32, onde foi tentado a preparação das dimetilacetais das 2,2,2-tricloroacetofenonas e não foi conseguido, provavelmente devido a razões estéricas). Assim sendo assume-se que os hidratos do presente trabalho apresentem absorvidade molar igual aos carbinóis correspondentes (2,2,

2-tricloro-1-ariletanóis). Dado a semelhança estrutural entre esses e os hidratos em estudo, tal aproximação não deverá ser fonte significativa de erro no tratamento dos dados.

A fonte mais significativa de erro na determinação de K_h (constante de hidratação) pode estar no valor de a_M (equilíbrio) devido a erros na determinação do ponto final da hidratação. O valor de $a_{M(\text{cetona})}$ determinado em THF puro não parece induzir a erros, uma vez que Greenzaid³³ e Bell⁷ mostraram que para a 1,3-dicloroacetona o valor de a_M em misturas de H₂O/Dioxano e H₂O/Acetonitrila era praticamente o mesmo que em soluções a 30% de H₂O nos mesmos solventes.

Os valores das absortividades molares (tabela 6) foram calculados a partir do coeficiente angular do gráfico da absorbância versus concentração, considerando a Lei de Lambert Beer da da pela equação 41).

$$A = a_M \cdot b \cdot c \quad \text{eq. (41)}$$

onde:

- A = absorbância
- b = espessura da cubeta em cm
- c = concentração em moles/litro
- a_M = absortividade molar ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

A partir da equação 40 e dos dados da tabela 6 estimou-se os valores de 0,218 e 4,73 para as constantes de hidratação (K_h) das reações de hidratação (equação 32) dos compostos p-MeO-TCA e p-Br-TCA respectivamente.

TABELA 6 - Absortividade molar (a_M) a 25°C das espécies envolvidas no equilíbrio representado pela equação 32.

COMPOSTO	a_M (cetona) em THF	a_M (equilíbrio) em THF/H ₂ O	a_M (hidrato) carbinol em THF
p-Meo-TCA	$1,397 \times 10^4$	$1,181 \times 10^4$	$1,886 \times 10^3$ ^(a)
p-Br-TCA	$1,332 \times 10^4$	$2,519 \times 10^4$	$2,336 \times 10^2$ ^(b)

(a) 2,2,2-tricloro-1-(p-metoxifenil)etanol

(b) 2,2,2-tricloro-1-(p-bromofenil)etanol

A determinação de K_h (constante de hidratação) foi também feita considerando o a_M (equilíbrio) em cada ponto a diferentes concentrações de água, onde o valor de K_h variou entre 4,66 a 4,80 para o composto p-Br-TCA sendo que a média entre os pontos foi de 4,74. Método similar foi desenvolvido considerando o composto p-MeO-TCA, sendo que a média para os valores de K_h foi de 0,218. Com estas observações concluiu-se que os valores de K_h permanecem constantes qualquer que seja a concentração de água.

Os valores de k_h e k_d calculados a partir das equações 38 e 39 também estão contidos nas tabelas 4 e 5. Observando-se estes resultados pode-se constatar que o p-Br-TCA tem uma velocidade de hidratação maior que o p-MeO-TCA (razão de velocidade relativa p-Br/p-MeO = 8,3), evidenciando o efeito $-I_s$ do bromo.

Para se determinar a ordem (w) da reação de hidratação e desidratação das p-X-TCA em relação a água, foram traçados os gráficos $\log k_h$ e $\log k_d$ versus $\log [H_2O]$, conforme figuras 13 e 14 respectivamente para a hidratação e desidratação dos compostos p-MeO-TCA e p-Br-TCA.

Analisando as figuras 13 e 14 pode-se observar que a relação entre $\log k_h$ (ou $\log k_d$) versus $\log [H_2O]$ é perfeitamente linear até a concentração de água aproximadamente de 28 M em THF. Acima deste valor, em todos os casos a linearidade é quebrada e este fato pode ser interpretado como evidência de que a água, em concentrações menores que 28 M em THF, já não se comporta dentro de suas características específicas. Isso equivale dizer que a baixas concentrações ($< 28 M$) o comportamento da água se afasta do ideal. Muitos fatores podem determinar este comportamento, entre eles, cita-se a mudança no coeficiente de atividade e a variação da estrutura da água³¹. Com a mudança na composição do solvente, a

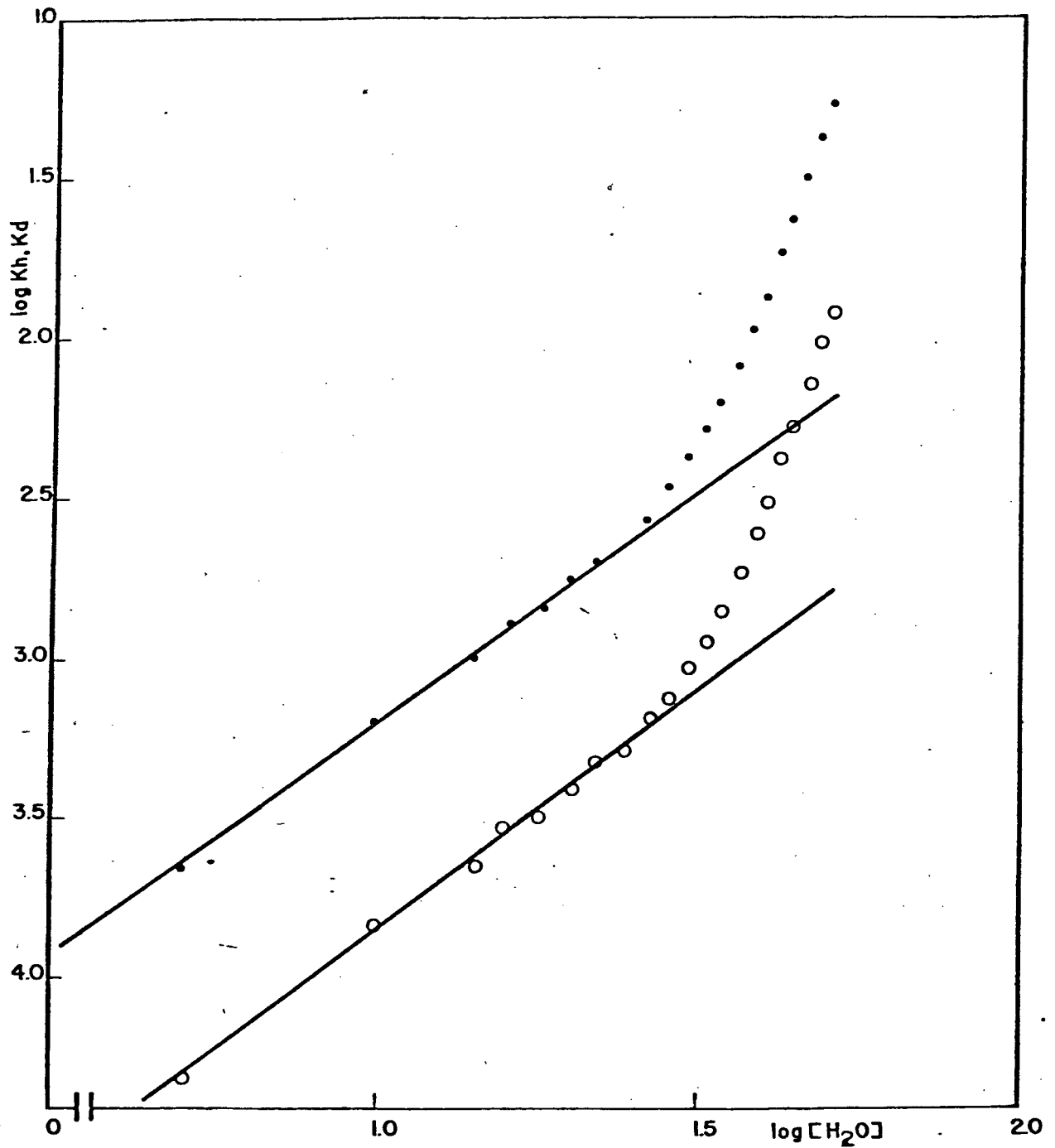


FIGURA 13 - Gráfico de $\log k_h$ versus $\log H_2O$ para a reação de hidratação (o) e desidratação (•) da p-MeO-TCA a $25^\circ C$, em mistura de H_2O/THF .

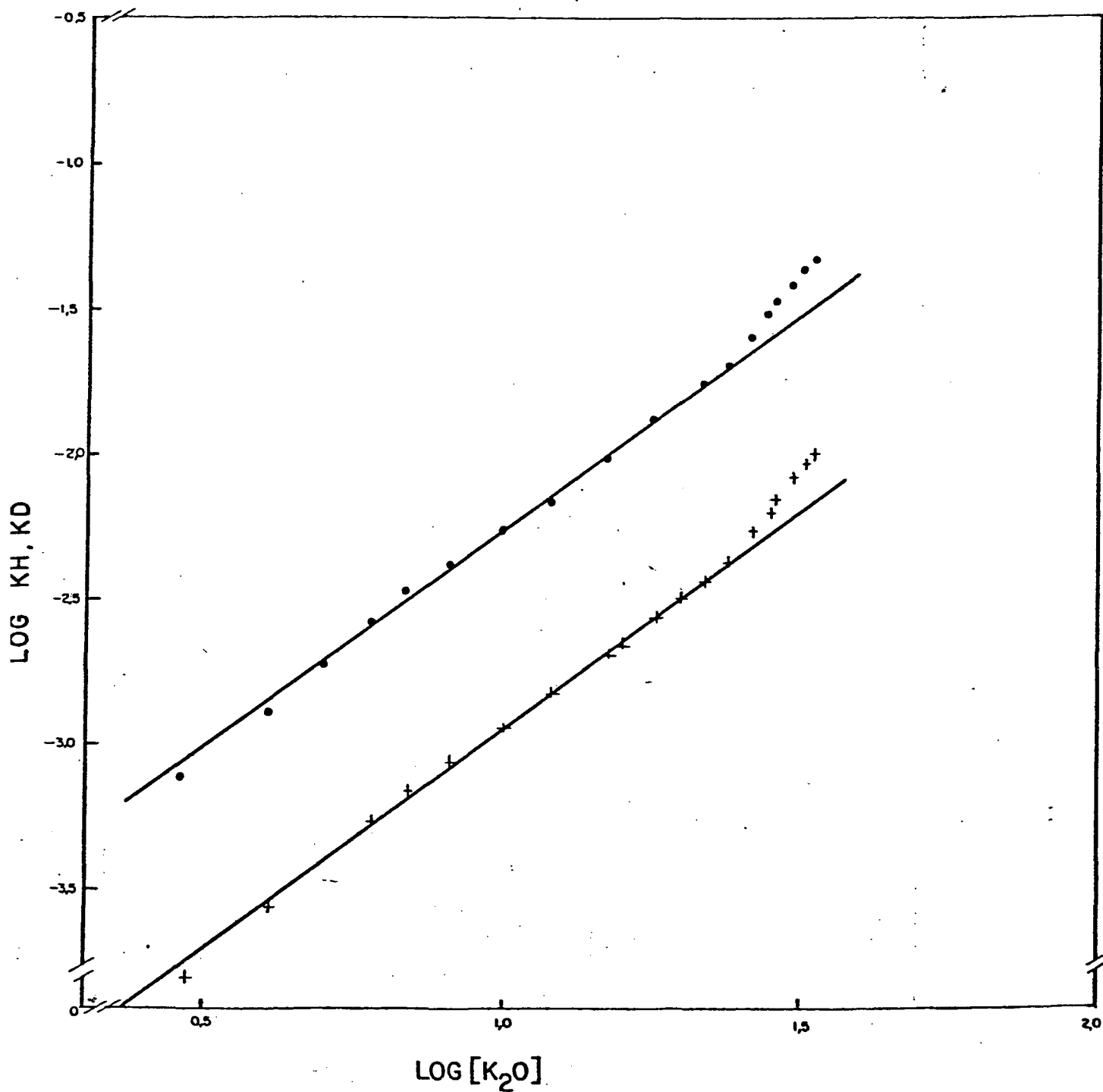


FIGURA 14 - Gráfico de $\log k_h$ versus $\log | \text{H}_2\text{O} |$ para a reação de hidratação (o) e desidratação (x) da p-Br-TCA a 25°C , em misturas de $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$.

princípio, o comportamento mais próximo do ideal (da água) deveria ser o observado na parte curva do gráfico, isto é, a ordem da reação (em relação à água) estaria mudando com a concentração da água.

Semelhantes resultados foram obtidos também para a hidratação das 2,2-dicloro-1-ariletanonas (X-DCA)³⁴. Neste caso, porém, os autores realizaram os experimentos numa faixa ainda maior de concentração de água (8,5 - 55,5 M) e a relação $\log k_{\text{obs}}$ versus $\log [H_2O]$ praticamente não mostrou linearidade.

Bell e colaboradores⁷ estudaram a hidratação/desidratação da dicloroacetona em acetonitrila e em dioxano numa faixa de concentração de água bem menor (0,33 - 11,0 M) do que nos casos anteriores. É perfeitamente compreensível portanto, que o gráfico obtido por Bell e colaboradores seja retilíneo, uma vez que a estreita faixa de concentração de água coberta por eles também não causaria significativa curvatura nos resultados do presente trabalho ou das 2,2,-dicloro-1-aril-etanonas³⁴.

Considerando apenas a região retilínea das figuras 13 e 14 pode-se, no entanto, obter as ordens das reações de hidratação e desidratação das duas p-X-TCA em estudo, através do coeficiente angular destes gráficos (tabela 7).

Os resultados mostrados na tabela 7 foram calculados pelo método ora em discussão. Na realidade, nos parece que a discrepância entre os valores obtidos é suficientemente claro para que se ponha em dúvida a validade geral do método. É facilmente constataível que misturas de H₂O-THF mostram um comportamento afastado da idealidade, com ΔG^E (variação de energia livre em excesso da mistura) assumindo valores significativamente altos, indicando que as propriedades de ambos os solventes mudam drasticamente³¹. Este é um dos fatores que mais colaboram para a incerteza do método.

TABELA 7 - Ordem (w) da reação de hidratação e desidratação das cetonas: p-X-TCA (2,2,2-tricloro-1-ariletanona)
p-X-DCA (2,2-dicloro-1-aril-etanona)

CETONA	w _h	w _d	referências
p-MeO-TCA	1,5	1,5	
p-Br-TCA	1,53	1,53	
p-Cl-TCA	1,89	1,96	30,32
m-NO ₂ -TCA	1,54	1,53	30,32
TCA	1,94	1,95	30,32
p-Me-DCA	1,09 ^a , 5,64 ^b	1,09 ^a , 5,64 ^b	34
DCA	1,39 ^a , 4,17 ^b	1,39 ^a , 4,17 ^b	34
p-Br-DCA	1,36 ^a , 5,25 ^b	1,36 ^a , 5,25 ^b	34
m-NO ₂ -DCA	1,41 ^a , 5,29 ^b	1,41 ^a , 5,29 ^b	34
1,3-dicloroacetona	3	2	7

a = baixa concentração de água

b = alta concentração de água

Diante do exposto, preferir-se-á discutir possíveis estruturas para o estado de transição da reação de hidratação após a análise do efeito isotópico do solvente que será apresentado no ítem a seguir.

3.2 - ESTUDO DO EFEITO ISOTÓPICO. HIDRATAÇÃO DE p-X-TCA EM MISTURAS DE D₂O/H₂O/THF.

A reação de hidratação - desidratação das p-X-TCA (onde X = Br ou MeO) em misturas de D₂O/H₂O/THF, em várias frações molares de D₂O (n) com a concentração total de água (D₂O/H₂O) mantida constante (20 M), foi estudada com a finalidade de se obter informações quanto ao número de prótons envolvidos no estado de transição (ET). Tal objetivo pode ser atingido através da técnica do inventário de prótons³.

As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem, k_{obs}^n (tabelas 8 e 9) foram determinadas de maneira semelhantes à descrita anteriormente em H₂O/THF.

A partir dos valores de k_{obs}^n (tabela 8 e 9), dos valores da constante de hidratação (pag.50) e das equações 38 e 39 calculou-se os valores de k_h^n (constante de velocidade de hidratação) e k_d^n (constante de velocidade de desidratação), a diferentes frações molares de D₂O, para ambos os compostos p-MeO-TCA e p-Br-TCA (tabela 8 e 9).

Analisando os valores das tabelas 8 e 9 observa-se que o aumento da fração molar de D₂O provoca uma diminuição tanto na velocidade da reação de hidratação como na de desidratação. Assim pode-se afirmar que a reação apresenta efeito isotópico normal

TABELA 8 - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}^n); constante de velocidade de hidratação (k_h^n) e constante de velocidade de desidratação (k_d^n) para a reação da p-MeO-TCA em misturas de D₂O/H₂O/THF a várias frações molares (n) de D₂O, a 25°C.

n D ₂ O	$10^3 \times k_{obs}^n, s^{-1}$	erro %	$10^4 \times k_h^n, s^{-1}$	$10^3 \times k_d^n, s^{-1}$
0	1,685	1,32	3,015	1,383
0,10	1,462	1,53	2,616	1,200
0,21	1,292	2,01	2,313	1,061
0,38	1,050	1,36	1,879	0,862
0,46	0,962	1,05	1,722	0,790
0,56	0,817	1,07	1,462	0,671
0,66	0,732	2,14	1,310	0,601
0,72	0,683	1,81	1,223	0,561
0,86	0,582	0,88	1,042	0,478
1,00	0,501	1,32	0,896	0,411

TABELA 9 - Constante de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}^n); constante de velocidade de hidratação (k_h^n) e constante de velocidade de desidratação (k_d^n) para a reação da p-Br-TCA em mistura de $D_2O/H_2O/THF$ a várias frações molares (n) de D_2O a $25^\circ C$.

n D_2O	$10^2 \times k_{obs}^n, s^{-1}$	erro %	$10^2 \times k_h^n, s^{-1}$	$10^3 \times k_d^n, s^{-1}$
0	1,617	0,771	1,335	2,822
0,10	1,468	0,409	1,212	2,562
0,21	1,333	0,982	1,101	2,328
0,38	1,110	0,323	0,921	1,947
0,46	1,017	0,953	0,840	1,776
0,56	0,921	0,402	0,761	1,608
0,66	0,829	0,475	0,684	1,446
0,72	0,755	0,343	0,623	1,317
0,86	0,618	0,499	0,510	1,078
1,00	0,505	0,278	0,417	0,881

$(k^H / k^D > 1)$.

O gráfico k_{obs}^n versus n_{D_2O} (figura 15) em nenhum caso é retilínea, indicando que dois ou mais prótons envolvidos no estado de transição.

Da teoria do inventário de prótons, pode-se também concluir que o composto p-Br-TCA deve apresentar um número de prótons menor no estado de transição do que o composto p-MeO-TCA, uma vez que a curvatura do gráfico da figura 15 é bem menos pronunciada para este composto.

Uma indicação mais clara do número de prótons envolvido no estado de transição pode ser obtida a partir dos gráficos de k_h^n e k_d^n versus n_{D_2O} , mas incluindo-se a dependência teórica destas constantes em função de n_{D_2O} .

Os valores teóricos de k_h^n e k_d^n foram calculados considerando-se a equação simplificada de Gross - Butler (equação 42 e 43), uma vez que ϕ_i^R (fator de fracionamento do reagente) foi assumido como igual a 1,0¹³.

$$k_h^n = \left(k_h^H \prod_{i=1}^{i=s} \right) (1 - n + n \phi_i^T) \quad \text{eq. (42)}$$

$$k_d^n = k_d^H \prod_{i=1}^{i=s} (1 - n + n \phi_i^T) \quad \text{eq. (43)}$$

onde:

k_h^H e k_d^H são respectivamente a constante de velocidade de hidratação e desidratação em H_2O pura, a 25°C.

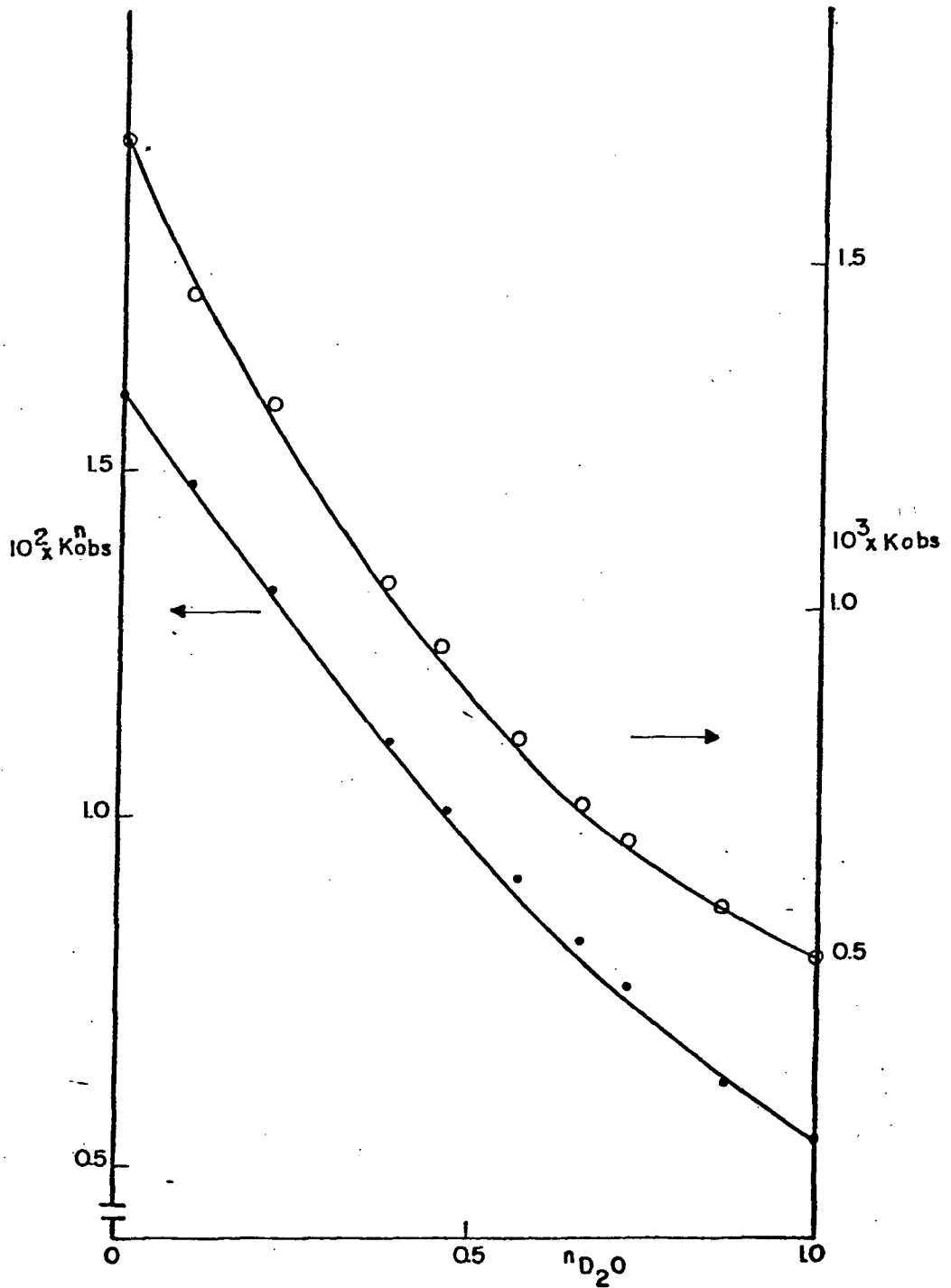


FIGURA 15 - Gráfico de k_{obs}^n versus n_{D_2O} para os compostos p-Br-TCA (●) e p-MeO-TCA (○) a 25°C a diferentes misturas de D₂O/H₂O/THF.

Os diferentes valores de ϕ_i^T (fator de fracionamento no ET) foram calculados a partir da relação dada pela equação 44, (tabela 10).

$$\frac{k_h^D}{k_h^H} = \prod_{i=1}^{i=s} \phi_i^T \quad \text{eq. (44)}$$

onde:

k_h^D é a constante da velocidade de hidratação em D_2O puro, a $25^\circ C$.

As figuras 16 e 17 mostram, estão, as dependências teóricas e experimental de k_h^n e k_d^n com a fração molar de D_2O (n) para os dois compostos em estudo. Como mostrava a análise preliminar (figura 15) todas as linhas apresentam curvatura para baixo mostrando que vários prótons estão envolvidos no ET.

Comparando-se, assim as curvas teóricas com a experimental chega-se à primeira indicação de que os pontos experimentais do p-Br-TCA coincidem com a linha teórica traçada para dois prótons, enquanto que para o composto p-MeO-TCA os pontos experimentais se afastam definitivamente de todas as curvas calculadas teoricamente, isto é, o número de prótons envolvidos no estado de transição neste caso é maior do que oito.

Testes específicos podem ser feitos para verificar o número de prótons em cada caso. Segundo Showen e colaboradores¹³ o gráfico de $\left(\frac{k_h^n}{k_h^H}\right)^{1/2}$ ou $\left(\frac{k_d^n}{k_d^H}\right)^{1/2}$ versus a fração molar de D_2O (equação 45) é linear se dois prótons estiverem envolvidos no estado de transição.

TABELA 10 - Efeitos isotópicos globais (k_h^H/k_h^D) e fatores de fra-
 cionamento do Estado de Transição (ϕ_i^T) para diferen-
 tes números de prótons.

COMPOSTO	$\frac{k_h^H}{k_h^D}$	ϕ^T			
		S = 1	S = 2	S = 4	S = 8
p-MeO-TCA	3,363 ^(a)	0,297	0,545	0,738	0,859
p-Br-TCA	3,202 ^(b)	0,312	0,559	0,747	0,865

(a) Valor obtido da tabela 8

(b) Valor obtido da tabela 9

S = Número de prótons

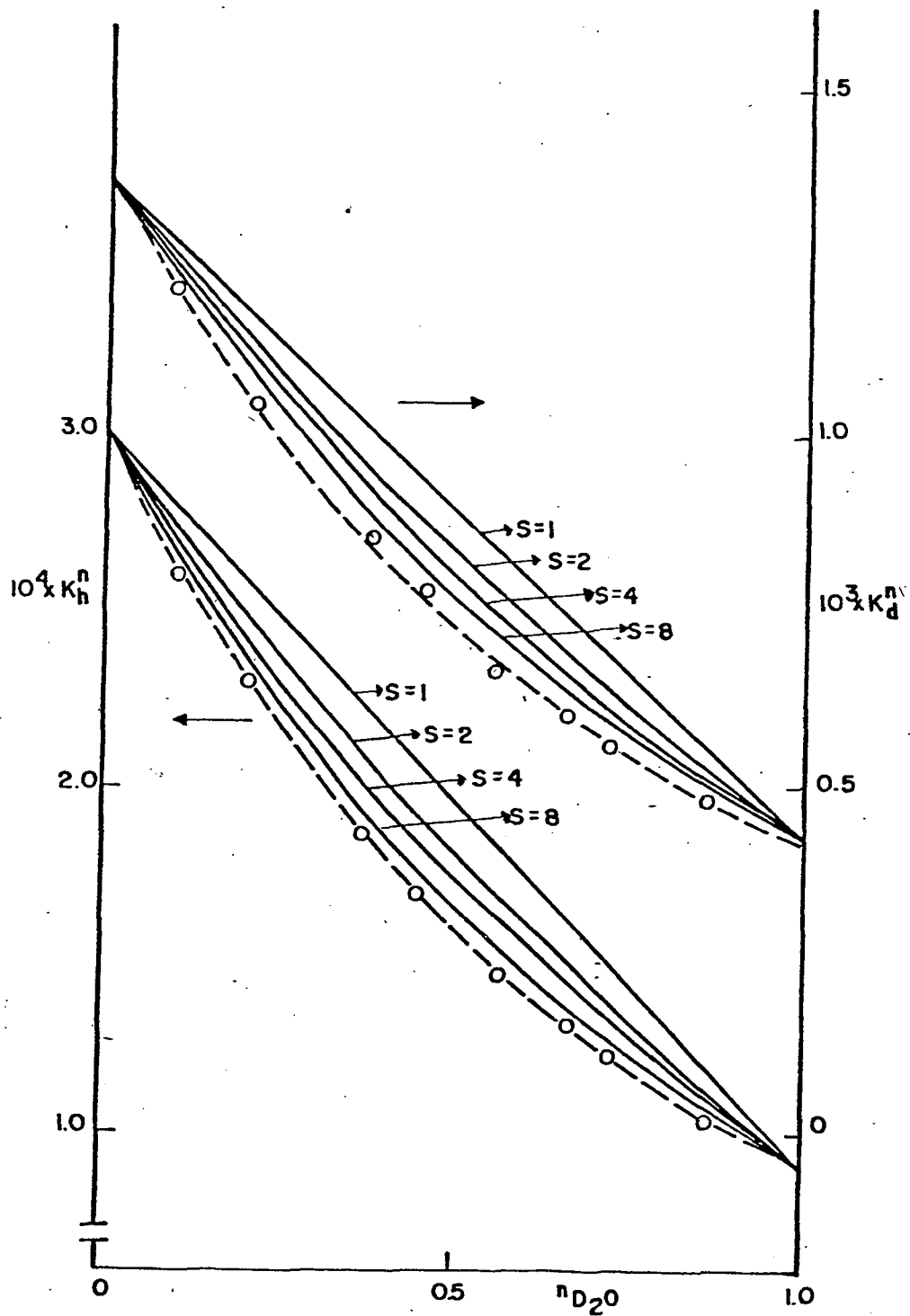


FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade da reação de hidratação e desidratação da p-MeO-TCA em função da fração molar de D_2O . As linhas (—) correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de S . Os pontos (o) indicam os valores de k_h^n e k_d^n obtido a $25^\circ C$.

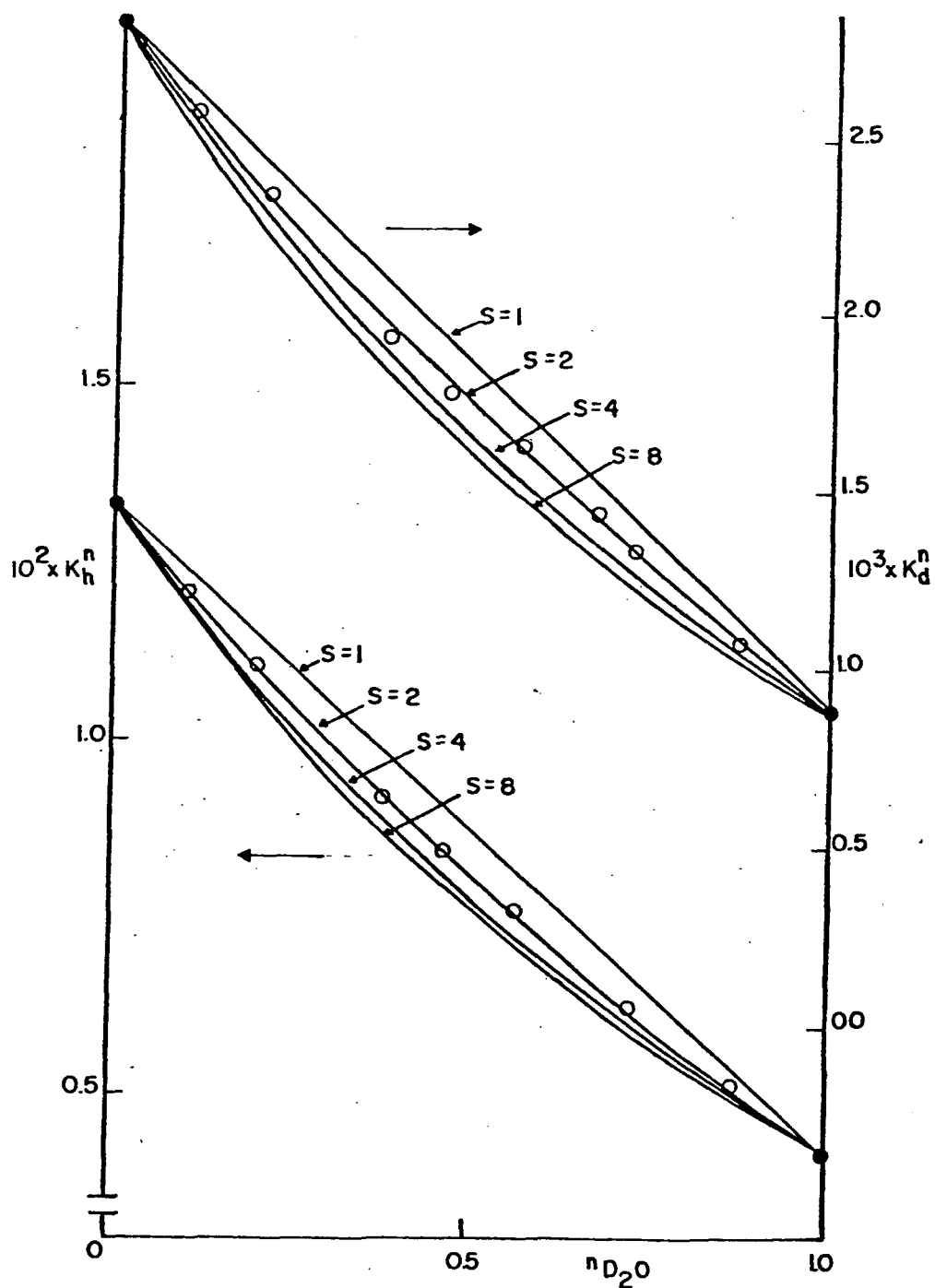


FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade da reação de hidratação e desidratação da p-Br-TCA em função da fração molar de D_2O . As linhas (—) correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de S . Os pontos (o) indicam os valores experimentais de k_h^n e k_d^n obtidos a $25^\circ C$.

$$\left(\frac{k_h^n}{k_h^H} \right)^{1/2} = 1 + (\phi^T - 1) \cdot n_{D_2O} \quad \text{eq. (45)}$$

A figura 18 mostra os gráficos de aplicação da equação 45 para a hidratação e desidratação do composto p-Br-TCA ($r = 0,999$). Estes resultados confirmam a existência de dois prótons no ET para o p-Br-TCA. Os valores de ϕ_i^T , foram calculados a partir do coeficiente angular destes gráficos, 0,571 tanto para a reação de hidratação como para desidratação, e então em concordância com os valores teóricos da tabela 10.

Segundo a mesma teoria do inventário de prótons¹³ no caso de infinitos prótons a relação da equação 46 deve ser linear,

$$\ln \left(\frac{k^n}{k^H} \right) = - (m \cdot X) n_{D_2O} \quad \text{eq. (46)}$$

sendo m , o número de prótons e $X = 1 - \phi^T$. A figura 19 mostra as relações obtidas para a reação de hidratação e desidratação do composto p-MeO-TCA. Os coeficientes de correlação são da ordem de 0,999.

A ESTRUTURA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO:

O efeito isotópico observado por Bell e colaboradores⁷ na hidratação da 1,3-dicloroacetona foi de 2,70. Esses mesmos autores observaram que três moléculas de água participam do ET da hidratação, enquanto duas moléculas apenas na desidratação.

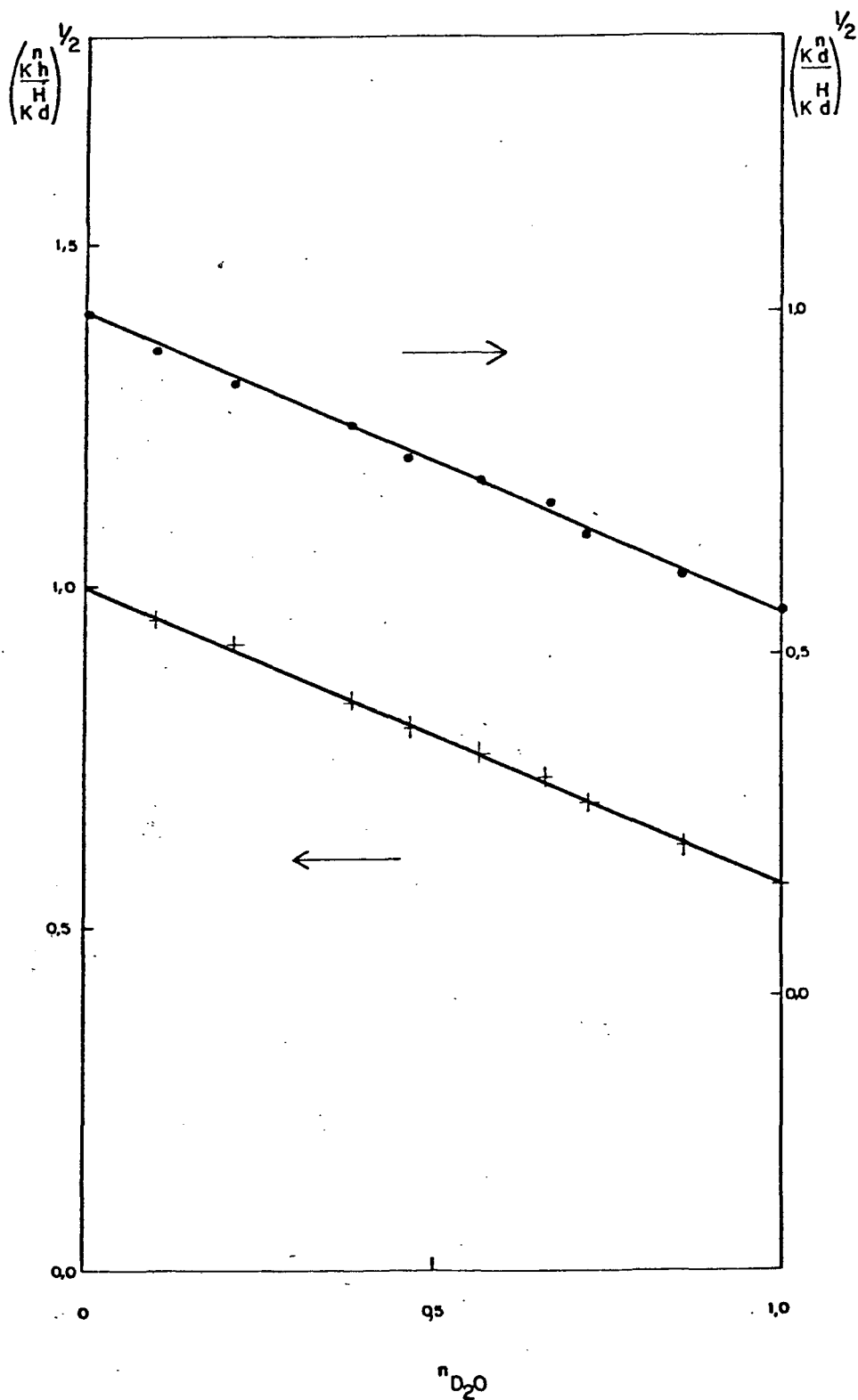


FIGURA 18 - Gráfico de $\left(\frac{k_h^n}{k_d^n}\right)^{1/2}$ e $\left(\frac{k_d^n}{k_h^n}\right)^{1/2}$ versus n_{D_2O} para

a reação de hidratação (x) e desidratação (•) respectivamente da p-Br-TCA a 25°C em misturas de $D_2O/H_2O/THF$.

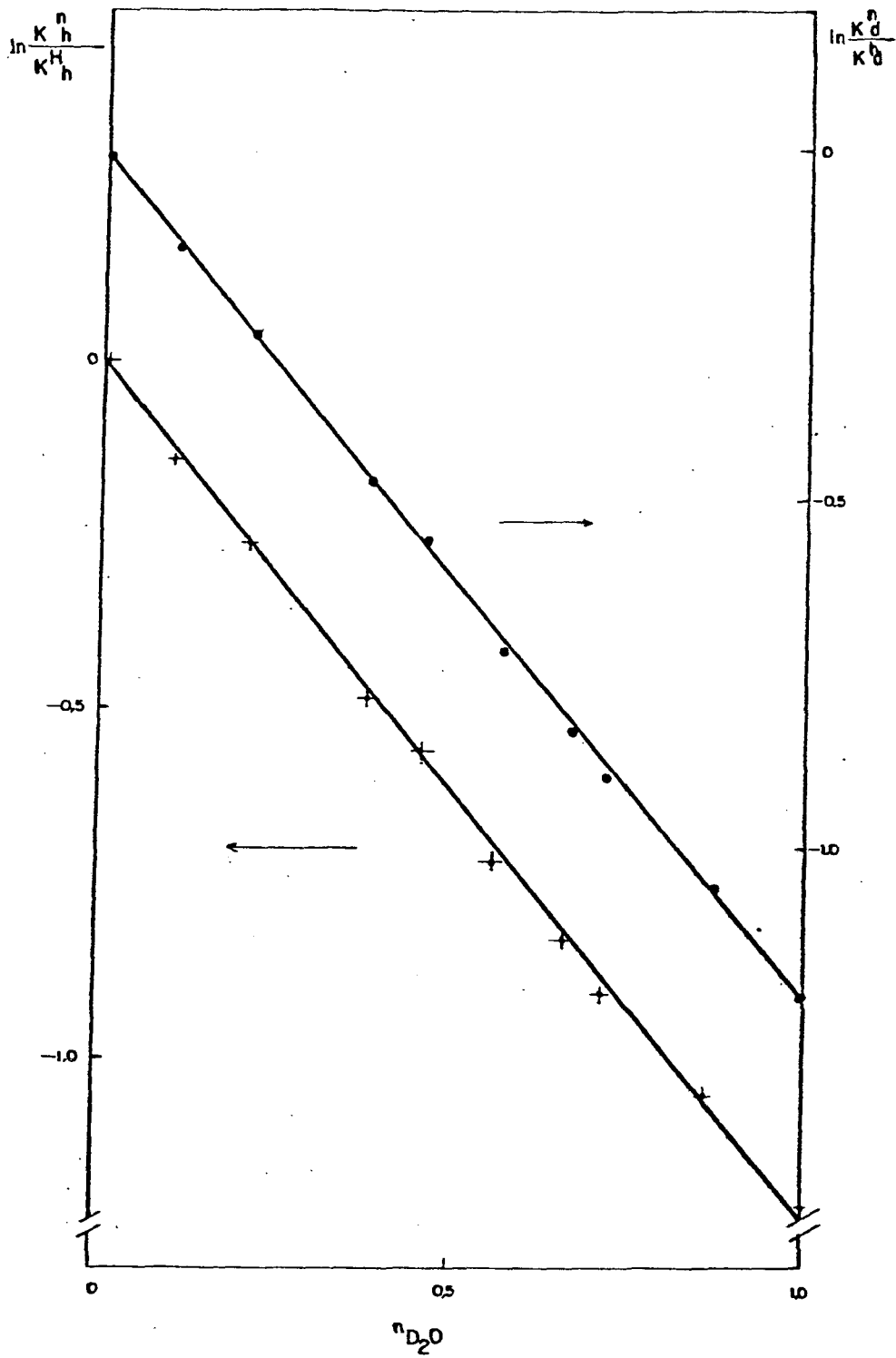


FIGURA 19 - Gráfico de $\ln \frac{k_h^n}{k_h^H}$ e $\ln \frac{k_d^n}{k_d^H}$ versus n_{D_2O} para a reação de hidratação (x) e desidratação (•) respectivamente, para a p-MeO-TCA, a 25°C em misturas de D₂O/H₂O/THF.

Para a TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA os valores de k^H / k^D foram respectivamente 3,13, 3,23 e 2,63³².

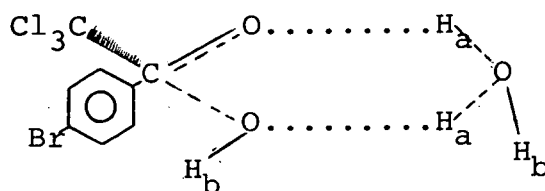
No presente trabalho encontrou-se efeitos isotópicos similares aos da última série, isto é, 3,20 e 3,36 para p-Br-TCA e p-MeO-TCA, respectivamente. Observa-se que os efeitos isotópicos das p-X-TCA estão todos dentro de uma mesma faixa, excessão feita ao m-NO₂-TCA, mas divergem relativamente a 1,3-dicloroacetona. No entanto, foi encontrado por Tanaka³² que a m-NO₂-TCA tem comportamento semelhante ao p-Cl-TCA.

Do estudo do inventário de prótons conclui-se que p-Br-TCA deve envolver dois prótons no ET, enquanto que o p-MeO-TCA envolve mais do que oito prótons. Isso vem de encontro com as observações anteriores³² de que o número de prótons que participam do ET depende da natureza do substituinte, isto é, grupo aceptores de elétrons diminuem o número de moléculas de água. Desta forma, enquanto à TCA e p-MeO-TCA atribui-se infinitos prótons no ET, à p-Br-TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA são atribuídos apenas dois.

Resultados diferentes, no entanto, foram encontrados por Zampiron³⁴ na hidratação das X-DCA (p-Me-DCA, DCA, p-Br-DCA e m-NO₂DCA) onde em todos os casos o número de prótons envolvidos foi sempre infinito. Deve-se ressaltar, entretanto, que as DCA foram hidratadas em H₂O - D₂O, isto é, na ausência de um cossolvente.

A justificativa de que em água/THF a ordem da reação esta continuamente mudando com a concentração de água (ao menos em $[H_2O] > 28 M$ no presente estudo) pode ser usada para explicar a discrepância observada, ou simplesmente assumir que os resultados (X-DCA versus TCA) não podem ser comparados, pois foram desenvolvidos em condições diferentes.

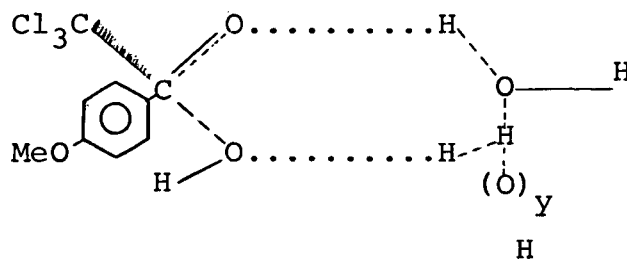
Com base nos resultados aqui obtidos, todavia, pode-se postular estruturas possíveis para o estado de transição. No caso da p-Br-TCA a estrutura 4, dois prótons envolvidos, é a que melhor se adapta aos resultados.



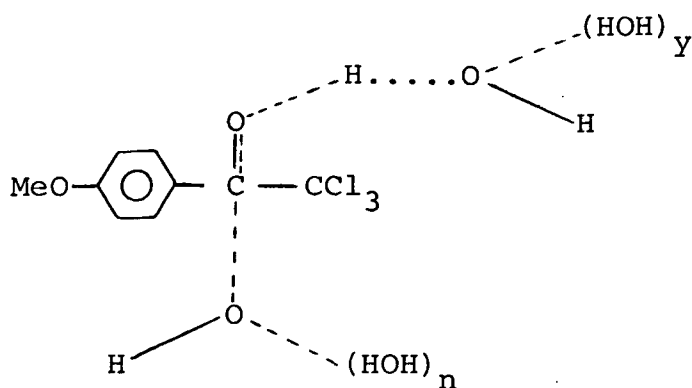
(4)

Os dois H_a devem ser os responsáveis pelo efeito isotópico global, enquanto H_b pouco ou nada contribuem, pois teriam um $\phi = 1$.

A estrutura 5 e 6 explicaria os resultados observados para a p-MeO-TCA, onde infinitos prótons estariam envolvidos.



(5)




A estrutura 5 (assim como a 4) é naturalmente assumida como cíclica a exemplo de inúmeros casos da literatura, v.g. a transferência de prótons entre H_2O_2 e H_2O ³⁵, entre ácidos carboxílicos e água ou álcool metílico³⁶, na hidrólise ácida de ésteres e também a hidratação da 1,3-dicloroacetona⁷.

A estrutura 6 é uma estrutura não cíclica, mas que em princípio pode também existir como alternativa para o mecanismo da reação. Jenks e colaboradores³⁷ concluíram que a entropia altamente negativa na hidrólise do monoanion acetil fosfato poderia refletir a exigência de várias moléculas de água para o ataque nucleofílico sobre a carbonila com assistência por transferência protônica. A estrutura envolve inúmeras moléculas de água da rede do solvente e é acíclica.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Do presente trabalho conclui-se que:

- (1) A preparação de X--C(=O)-CCl₃ (p-X-TCA), onde X é um grupo doador de elétrons, não podem ser feita por cloração direta de respectiva acetona.
- (2) O método de determinação da ordem da reação em relação a água, através da mistura deste com outro solvente orgânico não é aplicável a uma concentração de H₂O acima de 28 M.
- (3) O estudo do efeito isotópico através da técnica do Inventário de Prótons para os compostos p-Br-TCA e p-MeO-TCA, conduz aos seguintes resultados com X = grupo aceptor de elétrons o número de próton envolvidos no ET é dois; quando X = grupo doador de elétrons, no entanto, o número de prótons é infinito. As possíveis estruturas para o ET são mostrados nas estruturas 4, 5 e 6.
- (4) Os resultados experimentais da velocidade de hidratação e desidratação das p-X-TCA e, misturas de H₂O/D₂O/THF não são compatíveis com os obtidos para as X-DCA em H₂O/D₂O.

BIBLIOGRAFIA

01. SYKES, P. Guia de mecanismos da química orgânica. Rio de Janeiro, Ao livro Técnico e Científico, 1986. p. 179.
02. SOLOMONS, T. W. G. Química orgânica. Rio de Janeiro, Ao livro Técnico e Científico, 1983. v.3. p. 715.
03. ALLINGER, N. L. & CAVA, M. P. Química orgânica. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. p. 427.
04. BELL, R. P. The reversible hydration of carbonyl compounds. Adv. Phys. Chem. Org., 4: 1-2, 1966.
05. BELL, R.P. & HIGGINSON, W. C. E. The catalyzed dehydration of acetaldehyde hydrate and the effect of structure on velocity of protlytic reaction. Proc. Roy. Soc., A 197, 141, 1949.
06. EIGEN, M. Kinetics of proton transfer processes. Disc. Faraday Soc., 39: 7-15, 1965.
07. BELL, R. P. , MILLINTON, F. R. S. & PINK, J. M. Kinetics of the reversible hidration of 1,3-dichloroacetone in dioxan and acetonitrile solution. Proc. Roy. Soc., A 303: 1-16 , 1968.
08. GRUEN, L. C. & McTIGUE, P.T. Química orgânica. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. p. 427.
09. BELL, R. P. Recent advances in the study of kinetic hydrogen isotope effects. Scotland, University Stirling, Stirling FK 9-4 LA.
10. JONES, R. A. Y. Physical and mechanistic organic chemistry. London, Cambridge University Press, 1979. p. 28-34.

11. KING, E. I. Como se processam as reações químicas. Tese (M. Sci). Universidade de São Paulo. 1968.
12. SYKES, P. Investigación de mecanismos de reacción em química orgânica. Espanã, Reverté, 1978. p. 38-54.
13. SCHOWEN, K. B. J. Solvent hydrogen isotope effects. In: Gandour, R. D. & SHOWIN, R. C. Transition states of biochemical processes. New York, Plenum Press, 1978. P.225-283.
14. BUTON, C. A. & SHINER, V. J. Isotope effects in deuterium oxide solution. J. Am. Chem. Soc., 83: 42-47, 1961.
15. SWAIN, C. G. & BADER, R. F. W. The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect. Tetrahedron, 10: 182-99, 1960.
16. SCHOWEN, R. L. Mechanistic deduction from solvent isotope effects. Progr. Phys. Org. Chem., 9: 277, 1972.
17. WESTHEIMER, F. The magnitude of the primary kinetic isotope effect for compounds of hydrogen and deuterium. Chem. Rev., 61: 265-73, 1961.
18. LAMER, V. K. & CHITTUM, J. P. The conductance of salts and the dissociation constant of acetic acid in deuterium oxide. J. Amer. Chem. Soc., 58: 1642-44, 1936.
19. GROSS, P. & WISCHIN, A. On the distribution of picric acid between benzene and mixtures of light and heavy water. Trans. Faraday Soc., 32: 883-9, 1936.
20. BUTLER, J. A. V. & HORNEL, J. C. The rates of some acid and base - catalysed reaction and the dissociation constants of weak acids in heavy water. J. Chem. Soc., 1361-66, 1936.

21. HERTWIG, K. V. Manual de Herbicidas desfolhantes e fitorreguladores. São Paulo, Agronomia Ceres, 1977.
22. DIEGO, J. S. Intoxicaciones produzidas por pesticidas. Ministério da agricultura. Madrid. 1977. p. 13-16.
23. ROSEN, A. A. Preface. In: Gould, R. F. ed. Organic pesticides in the environment. Advances in chemistry series. R. F. Gould editor, 1970. p. vii-viii.
24. CAVERO, E. S.; GUERRA, M. S. & SILVEIRA, C. P. O. Manual de inseticidas e acaricidas. Aspectos toxicológicos. Pelotas, Aimara Ltda, 1976, p. 1-5.
25. LIMA, C. F. Decomposição em meio básico de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas, e preparação de deuteroclorofórmio. Tese (M. Sci). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 1986.
26. NOLLER, C. R. ADAMS, R. The use of aliphatic acid anhydrides in the preparation of ketones by the Friedel and Crafts reaction. J. Am. Chem. Soc., 46 1889-96, 1924.
27. ASTON, J. G.; NEWKIRK, J. D. & JENKINS, D. M. The mechanism of the haloform reaction the preparation of mixed haloforms. J. Amer. Chem. Soc., 64: 1413-20, 1942.
28. MENEGUELLI, P. Formilação e carboxilação de arenos via 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis. Tese (M.Sci), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1984.
29. BONADIES, F. & FABIO, R. Use of pyridinium chlorochromate as methylene oxidant in 5,6-dihydropyrans: A practical, one - step preparations of the anhydromevolonolactone. J. Org. Chem., 49: 1647-9, 1984.

30. SILVA, M. B. Reações de hidratação de 2,2,2-tricloro-1-fenil etanona. Tese (M.Sc.). Curso de Pós-Graduação em Físico Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1983.
31. BLANDAMER, M. J. Kinetics of organic reaction in water and aqueous mixtures. Adv. Phys. Org. Chem., 14: 203-352, 1977.
32. TANAKA, A. S. Reações de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e de rivados. Efeito isotópico e degradação alcalina. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1983.
33. GREENZAID, P. Rappoport, Z. & SAMUEL, D. Limitations of ultravioleta. Spectroscopy for the study of the reversible hydration of carbonyl compounds. J. Am. Chem. Soc., 63: (2131 - 39), 1967.
34. ZAMPIRON, E. Hidratação de 2,2-dicloro-1-ariletanonas. Tese (M.Sc.). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1984.
35. ANBAR, M. Loe Wenstein & S. Meiboom. Kinetics of hydrogen exchange between hydrogen peroxide and water studied by proton magnetic resonance. J. Am. Chem. Soc., 80: 2630-34, 1958.
36. GRUNWALD, E. Meiboom, S. Kinetics of proton transfer in methanol for a serie of carboxylic acids of varying strength. J. Am. Chem. Soc., 85: (14), 2047-50, 1963.
37. JENCKES, W.P. Catalysis in chemistry and enzimology. New York, McGraw-Hill, 1969.